



Fábio Manuel Pereira Ramalho

Licenciado em Engenharia do Ambiente

**Avaliação Ambiental do uso de
Microalgas na Produção de Biodiesel:
Revisão Bibliográfica Sistemática**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Energia e Bioenergia

Orientador: Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar
da UNL/ FCT

Júri:

Presidente: Professora Doutora Benilde Mendes

Arguente: Doutor Mário Emanuel Campos de Sousa Diniz

Vogal: Professor Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2013

Avaliação Ambiental do uso de Microalgas na Produção de Biodiesel: Revisão Bibliográfica Sistemática

© Fábio Manuel Pereira Ramalho
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da UNL/ FCT, pela orientação do presente trabalho de dissertação, pela constante partilha de conhecimento, disponibilidade, paciência e apoio prestado durante a realização desta dissertação. Sem o seu apoio, seria impossível alcançar o objetivo proposto.

À Professora Doutora Benilde Mendes, Professora Associada da UNL/FCT e Presidente do DCTB da UNL/FCT, pela oportunidade concedida para a realização desta dissertação e por todo o apoio e disponibilidade demonstrados ao longo de todo o mestrado.

Aos meus avós pelo constante carinho e apoio.

Aos meus pais pelo apoio incondicional, enorme paciência, motivação e carinho.

À minha namorada que foi a pessoa que me encorajou a tirar este mestrado e cujo amor e carinho foram essenciais para ultrapassar as fases mais complicadas.

Aos meus colegas de mestrado, pela amizade, companheirismo e momentos de diversão.

RESUMO

O biodiesel é uma alternativa aos atuais combustíveis derivados do petróleo, na medida em que pode ser utilizado como combustível nos transportes, sem necessidade de uma alteração profunda nas tecnologias atuais dos motores. Para além disso, apresenta um potencial importante para aumentar a sustentabilidade daquele setor e reduzir eventualmente as suas emissões de gases com efeito de estufa (GEE).

O presente trabalho de dissertação tem como principal objetivo a avaliação ambiental da produção de biodiesel a partir de microalgas. Para tal foi efetuada uma revisão bibliográfica sistemática de dados publicados em fontes bibliográficas científicas. Através da análise dos dados recolhidos, foram avaliados os impactes ambientais gerados na produção de biodiesel a partir de microalgas e identificadas as fases do ciclo de vida que contribuem de forma mais significativa para os impactes ambientais decorrentes dessa produção.

Para que o processo de produção de biodiesel a partir de microalgas seja considerado energeticamente e ambientalmente sustentável terá obrigatoriamente de existir uma redução dos impactes ambientais e do consumo energético associado aos processos de cultivo (cerca de 231 GJ.t⁻¹ biodiesel para fotobiorreatores tubulares), colheita (cerca de 360 kJ.kg⁻¹ de biomassa), secagem (cerca de 0,44 MJ.MJ⁻¹ biodiesel) e extração de óleo (cerca de 3,8 MJ.MJ⁻¹ biodiesel).

O atual estado do conhecimento relativamente aos potenciais impactes ambientais da produção de biodiesel a partir de microalgas continua a ser incompleto. No entanto, este conhecimento está a evoluir rapidamente, graças à investigação e ao desenvolvimento destes processos a uma escala industrial. É muito provável que, a curto prazo, a produção de biocombustíveis a partir de microalgas seja ambientalmente benéfica, comparativamente aos combustíveis derivados do petróleo.

Palavras-chave: Microalgas, biodiesel, análise de ciclo de vida, impacte ambiental

ABSTRACT

Biodiesel is an alternative fuel to existing petroleum-derived fuels, as it can be used for transportation, without significant changes in the current technologies of diesel engines. In addition, biodiesel presents an important potential to increase the sustainability of the transport sector and eventually reduces the emissions of greenhouse gases (GHG) from this sector.

The main objective of this dissertation is to perform an environmental assessment of biodiesel production from microalgae. For this purpose, a systematic bibliographic review of data published in scientific literature was carried out. Through the analysis of the data collected, it was possible to evaluate the environmental impacts generated in the production of biodiesel from microalgae and to identify the processes in the life cycle that contribute most significantly to the environmental impacts of the microalgae biodiesel production.

Microalgae biodiesel production can only be considered energetically and environmentally sustainable if a reduction of the environmental impacts and of the energy consumption will occur, namely in the processes of cultivation (about 231 GJ.t⁻¹ biodiesel in tubular photobioreactors), harvesting (approximately 360 kJ.kg⁻¹ biomass), drying (about 0.44 MJ.MJ⁻¹ biodiesel) and oil extraction (around 3.8 MJ.MJ⁻¹ biodiesel).

The current state-of-the-art regarding the potential environmental impacts of biodiesel production from microalgae remains incomplete. However, this knowledge is developing rapidly, due to the research and development of these processes at an industrial scale. It is very likely that in the short term, the production of biofuels from microalgae will be environmentally sustainable compared to petroleum-derived fuels.

Keywords: Microalgae, biodiesel, life cycle analysis, environmental impact

ÍNDICE DE MATÉRIAS

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 A importância dos biocombustíveis na Europa e em Portugal	1
1.2 Biocombustíveis	2
1.3 Biocombustíveis de 1ª e 2ª geração	3
1.4 Impactes da produção de biocombustíveis de 1ª e 2ª geração	4
1.5 Produção de biocombustíveis a partir de microalgas	6
1.6 Análise de ciclo de vida	10
1.7 Objetivos da presente dissertação	16
1.8 Estrutura da dissertação	17
2. METODOLOGIA DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SISTEMÁTICA	19
2.1 Elaboração da pergunta científica	19
2.2 Definição de critérios de pesquisa das referências bibliográficas	19
2.3 Bases de dados consultadas	19
2.4 Condições de pesquisa e definição de palavras-chave	20
2.5 Classificação das referências bibliográficas	21
2.6 Referências bibliográficas selecionadas	21
2.7 Recolha dos dados	25
3. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS ESTUDOS DE ACV SOBRE BODIESEL MICROALGAL	27
3.1 Limitações dos estudos ACV aplicados à produção de biodiesel microalgal	35
4. FASES DA PRODUÇÃO DE BODIESEL POR MICROALGAS E IMPACTES AMBIENTAIS	37
4.1 Produção de microalgas	37
4.1.1 Tipos de biorreatores	37
4.1.2 Vantagens e desvantagens dos bioreatores	41
4.1.3 Fornecimento de nutrientes e de carbono	42
4.1.4 Síntese das tecnologias de cultivo dos estudos considerados	44
4.2 Colheita e secagem da biomassa microalgal	50
4.2.1 Tecnologias de colheita e secagem	50
4.2.2 Síntese das tecnologias de colheita e secagem dos estudos considerados	52

4.3	Extração de óleo.....	54
4.3.1	Tecnologias de extração de óleo	54
4.3.2	Síntese das tecnologias de extração de óleo dos estudos considerados	56
4.4	Produção de biodiesel.....	57
4.4.1	Tecnologias de conversão de óleo em biodiesel	57
4.4.2	Síntese das tecnologias de conversão de óleo em biodiesel dos estudos considerados na presente revisão bibliográfica sistemática	60
4.5	Utilização de sub-produtos.....	61
4.5.1	Métodos de alocação	61
4.5.2	Síntese dos métodos de alocação dos estudos considerados na presente revisão bibliográfica sistemática.....	63
4.6	Potenciais Impactes Ambientais Associados à Produção de Biodiesel a Partir de Microalgas	65
5.	CONCLUSÕES	85
6.	SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO.....	89
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Fases de uma Avaliação de Ciclo de Vida (Ferreira, 2004)	12
Figura 3.1 - Espécies de microalgas utilizadas e percentagem relativa ao total de estudos.	34
Figura 4.1 - Configurações de biorreatores para cultivo de biomassa microalgal: (a) lagoa "raceway"; (b) fotobiorreator "flat-plate"; (c) fotobiorreator de coluna de bolhas; (d) fotobiorreator tubular horizontal (adaptado de Pires <i>et al.</i> , 2012).....	37
Figura 4.2 - Funcionamento de um fotobiorreator "flat-plate" (adaptado de Jorquera <i>et al.</i> , 2010)	39
Figura 4.3 - Funcionamento de um fotobiorreator tubular (adaptado de Chisti, 2007)	40
Figura 4.4 - Funcionamento de Fotobiorreator em coluna (adaptado de Krichnavaruk <i>et al.</i> , 2005)	41
Figura 4.5 - Diagrama de fluxos do processo de produção de biodiesel a partir de microalgas (adaptado de Pardo <i>et al.</i> , 2010).....	58
Figura 4.6 - Distribuição dos impactes relativos à combustão de 1 MJ de combustível microalgal num motor a diesel (adaptado de Lardon <i>et al.</i> , 2009).	65
Figura 4.7 - Necessidade energética cumulativa e produção de energia associada à produção de 1 MJ de biodiesel (adaptado de Lardon <i>et al.</i> , 2009)	66
Figura 4.8 - Requisitos energéticos da produção de biodiesel a partir de <i>Chlorella vulgaris</i> cultivada em lagoas "raceway" ou fotobiorreatores tubulares (adaptado de Stephenson <i>et al.</i> , 2010).....	70
Figura 4.9 - PAG associado à produção de biodiesel a partir de <i>Chlorella vulgaris</i> cultivada em lagoas "raceway" ou fotobiorreatores tubulares (adaptado de Stephenson <i>et al.</i> , 2010) ...	70
Figura 4.10 - Emissão de GEE dos processos para a produção de 1 kg biodiesel microalgal (adaptado de Dufour <i>et al.</i> , 2011)	71
Figura 4.11 - Necessidades energéticas dos processos de produção de microalgas (adaptado de Dufour <i>et al.</i> , 2011).....	72
Figura 4.12 - Resultados comparativos dos impactes ambientais do biodiesel microalgal e do diesel de origem fóssil (adaptado de Hou <i>et al.</i> , 2011)	73
Figura 4.13 - Requisitos energéticos em MJ por MJ de biodiesel desde a fase de cultivo até à desidratação (adaptado de Khoo <i>et al.</i> , 2011)	74
Figura 4.14 - Requisitos energéticos da extração de lípidos e produção de biodiesel (MJ por MJ Biodiesel) (adaptado de Khoo <i>et al.</i> , 2011).	74
Figura 4.15 - Resultados da avaliação de impactes do ciclo de vida para as 4 condições de produção normalizadas relativamente à condição BRS (adaptado de Soratana <i>et al.</i> , 2012)	75
Figura 4.16 - Pegada de água utilizando um meio de água doce para a produção de 1 kg de biodiesel microalgal (adaptado de Yang <i>et al.</i> , 2011)	76
Figura 4.17 - Pegada de água utilizando um meio de cultura de AD, AM ou AR para a produção de 1 kg de biodiesel microalgal (adaptado de Yang <i>et al.</i> , 2011)	77

Figura 4.18 - Utilização de nutrientes utilizando água doce como meio de cultura, com ou sem reciclagem, para a produção de 1 kg de biodiesel microalgal (adaptado de Yang <i>et al.</i> , 2011)	77
Figura 4.19 - Utilização de nutrientes num meio de cultura de água doce, marinha ou residual com reciclagem da água de colheita para a produção de 1 kg de biodiesel microalgal (adaptado de Yang <i>et al.</i> , 2011).....	78
Figura 4.20 - Gráfico de fluxos do sistema com opções a cada fase do processo indicadas abaixo. O cenário base é realçado a vermelho e o caso mais favorável é realçado a verde (adaptado de Zimmerman <i>et al.</i> , 2011)	80
Figura 4.21 - Contribuição de cada fase para as emissões totais de ciclo de vida da produção de biodiesel (adaptado de O'Connell <i>et al.</i> , 2012)	81
Figura 4.22 - Estimativas de emissões de GEE para os conjuntos das tecnologias de produção (esq.); Avaliação de cenários para a extração nominal seca (Vasudevan <i>et al.</i> , 2012)	81
Figura 4.23- Comparação do consumo de AD entre o diesel algal e outros combustíveis (adaptado de Zimmerman <i>et al.</i> , 2011)	82
Figura 4.24 - Distribuição do consumo de energia nos diferentes processos para a produção de 1 t biodiesel/MJ biodiesel (adaptado de Yanfen <i>et al.</i> , 2012)	83
Figura 4.25 - PAG para a produção de 1 t biodiesel/MJ biodiesel (adaptado de Yanfen <i>et al.</i> , 2012)	84

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Teor de lípidos na biomassa seca de várias espécies de microalgas (adaptado de Singh <i>et al.</i> , 2012)	7
Tabela 1.2 - Pegada de água e uso de solo de várias culturas energéticas (Singh <i>et al.</i> , 2011)	8
Tabela 1.3 - Categorias de impacto do método CML 2001 (Goedkoop <i>et al.</i> , 2010)	15
Tabela 1.4 - Categorias de impacto do método Eco-indicator 99 (Goedkoop <i>et al.</i> , 2010)	15
Tabela 1.5 - Comparação entre as categorias de impacto de nível "Midpoint" e "Endpoint" (Goedkoop <i>et al.</i> , 2010)	16
Tabela 2.1 - Referências bibliográficas selecionadas	22
Tabela 3.1 - Principais características dos estudos analisados	28
Tabela 4.1 - Vantagens e Desvantagens dos bioreatores (adaptado de Brennan e Owende, 2010)	41
Tabela 4.2 - Tecnologias de cultivo consideradas nos estudos incluídos na presente revisão bibliográfica sistemática	45
Tabela 4.3 - Tecnologias de colheita e secagem consideradas nos estudos incluídos na presente revisão bibliográfica sistemática	53
Tabela 4.4 - Tecnologias de extração de óleo consideradas nos estudos incluídos na presente revisão bibliográfica sistemática	56
Tabela 4.5 - Tecnologias de conversão de óleo em biodiesel consideradas nos estudos incluídos na presente revisão bibliográfica sistemática	60
Tabela 4.6 - Métodos de alocação considerados nos estudos incluídos na presente revisão bibliográfica sistemática	64
Tabela 4.7 - REL em MJ.MJ ⁻¹ dos processos de produção de diesel convencional, biodiesel de soja e biodiesel de microalgas, com o consumo de energia para cada fase de processamento da matéria-prima (adaptado de Batan <i>et al.</i> , 2010)	67
Tabela 4.8 - Emissões de GEE de diesel convencional, biodiesel de soja e biodiesel de microalgas por 1 MJ de energia produzida (adaptado de Batan <i>et al.</i> , 2010)	68
Tabela 4.9 - Análise comparativa da produção de biomassa a partir de microalgas utilizando os três diferentes sistemas de cultivo: Lagoas "raceway", fotobiorreatores tubulares e fotobiorreatores "flat-plate" (adaptado de Jorquera <i>et al.</i> , 2010)	68
Tabela 4.10 - Comparação entre os resultados obtidos no cenário base e no cenário mais favorável (adaptado de Zimmerman <i>et al.</i> , 2011)	79
Tabela 4.11 - Análise das emissões totais de ciclo de vida para a produção de biodiesel microalgal (adaptado de O'Connell <i>et al.</i> , 2012)	80
Tabela 4.12 - Equivalente populacional ponderado para as diferentes categorias de impacto ambiental (adaptado de Yanfen <i>et al.</i> , 2012)	83

LISTA DE ABREVIATURAS

AC – Potencial de Acidificação

ACV – Análise de ciclo de vida

AD – Água doce

AR – Água residual

AM – Água marinha

AS – Água salobra

BM – Biodiesel microalgal

DA – Depleção Abiótica

DCO – Depleção da Camada de Ozono

DF – Diesel de origem fóssil

ERAD – Ecotoxicidade de recursos de água doce

ERAM – Ecotoxicidade de recursos de água marinha

EC – Efeitos carcinogénicos

ENC – Efeitos não-carcinogénicos

ER – Efeitos Respiratórios

ET - Ecotoxicidade Terrestre

EU – Potencial de Eutrofização

EUAD – Potencial de Eutrofização de recursos de águas doce

EUAM – Potencial de Eutrofização de recursos de água marinha

FAD – Sistema de flotação por ar dissolvido

FP – Formação de partículas

FS – Formação fotoquímica de smog

GEE – Gases com efeito de estufa

GHG – “Greenhouse gases”

NA – Necessidade de Água

NE – Necessidade energética

OF – Oxidação Fotoquímica

OGM – Organismos geneticamente modificados

PAG – Potencial de aquecimento global

RAD – Radiação Ionizante

REL – Razão energética líquida

TH – Toxicidade Humana

TM – Toxicidade Marinha

UENR – Utilização de energia não-renovável

US – Uso do Solo

1. INTRODUÇÃO

1.1 A importância dos biocombustíveis na Europa e em Portugal

As alterações climáticas, a insegurança relativamente ao fornecimento e armazenamento de energia na Europa e a volatilidade dos preços da energia baseada em hidrocarbonetos, requerem uma redução ambiciosa do consumo de energia primária de origem fóssil e a diversificação simultânea das fontes de energia (Ferreira *et al.*, 2009).

A União Europeia (UE) importa cerca de 50% da energia que consome, o que é visto como uma forte dependência energética. Esta situação é ainda mais crítica em Portugal, onde a importação de energia representa cerca de 85% do consumo total de energia (Ferreira *et al.*, 2009).

De acordo com a “Internacional Energy Agency” (IEA, 2012) é expectável que a procura mundial de petróleo cresça aproximadamente 41%, até 2030. A capacidade e vontade das maiores companhias de produção de petróleo e gás em aumentar os investimentos para fazer face a esta procura são hoje incertos.

A UE estabeleceu, através da Directiva 2009/28/CE, a promoção da produção e da utilização de biocombustíveis e de outros combustíveis renováveis no espaço comunitário, no âmbito do desenvolvimento sustentável, da redução da dependência das importações de energia e como forma de influenciar o mercado dos combustíveis no sector dos transportes e, deste modo, a segurança do abastecimento energético a médio e longo prazo.

A incorporação de biocombustíveis nos transportes terrestres, em substituição dos combustíveis fósseis, para além de contribuir decisivamente para alcançar o objectivo de 20% de energia proveniente de fontes renováveis no consumo final bruto de energia, assume especial relevância para a redução das emissões de gases com efeito de estufa (GEE), para a diversificação da origem da energia primária e para a redução da dependência energética externa em relação aos produtos petrolíferos (Decreto-Lei n.º 117/2010, de 25 de Outubro).

A importância dos biocombustíveis deriva também da Directiva Comunitária 28/3009, que define um objetivo obrigatório mínimo de 10% para a quota de biocombustíveis no consumo dos combustíveis tradicionais no sector dos transportes até 2020.

Vários países da UE estão a aumentar significativamente as taxas de incorporação de biocombustíveis em combustíveis convencionais, como o Reino Unido, Itália e Espanha (Malça e Freire, 2011), em parte pela existência de normativos legais como imposição para alcançar as metas definidas a médio prazo, e devido ao facto de nalguns estados membros existir simultaneamente incentivos económicos que impulsionam a produção de biocombustíveis.

A depleção das reservas de combustíveis fósseis, o aumento da necessidade do uso destes combustíveis, a incerteza da sua disponibilidade, bem como o aumento das emissões de

poluentes resultantes da sua combustão e os aumentos constantes dos preços têm vindo a promover a investigação e o desenvolvimento de fontes de energia renováveis, tal como a energia a partir de biomassa, que poderão apresentar vantagens na mitigação das alterações climáticas ou na redução da dependência energética em combustíveis fósseis (Hou *et al.*, 2011).

1.2 Biocombustíveis

Os biocombustíveis constituem uma alternativa aos atuais combustíveis petrolíferos, na medida em que podem ser utilizados como combustíveis nos transportes, sem necessidade de uma alteração profunda nas tecnologias atuais dos motores e apresentam um potencial importante para aumentar a sustentabilidade daquele sector e reduzir as suas emissões de GEE (Carere *et al.*, 2008).

Yuan *et al.* (2008) definiram biocombustíveis como combustíveis renováveis de fontes biológicas que podem ser utilizados para a obtenção de calor, eletricidade ou outros tipos de energia, podendo desempenhar um papel essencial na substituição dos combustíveis utilizados nos transportes. Podem ser substitutos diretos e imediatos para os combustíveis usados nos transportes e podem ser integrados facilmente nos sistemas logísticos de armazenamento e distribuição utilizados atualmente (Escobar *et al.*, 2009).

O uso de biocombustíveis líquidos no sector dos transportes tem apresentado um rápido crescimento global, o qual tem sido conduzido principalmente por políticas focadas na segurança do abastecimento energético e na mitigação das emissões de GEE (IEA, 2007).

As substâncias químicas resultantes da produção de biocombustíveis líquidos e gasosos para os transportes são, sobretudo, o biodiesel, o bioetanol, o biogás (metano) e o biometanol.

De acordo com a “European Biodiesel Board” (EBB, 2013), o biodiesel de primeira geração pode ser definido como um combustível renovável resultante de óleos vegetais, bem como óleos alimentares usados ou gorduras animais. Na mesma linha desta definição, o Decreto-Lei n.º 62/2006, de 21 de Março, estabelece que este biocombustível corresponde a ésteres metílicos produzidos a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de um combustível adequado para motores diesel (art 4º).

O diploma legal em referência apresenta ainda as seguintes definições (art. 4º):

- a) Bioetanol – o etanol produzido a partir de biomassa e/ou da fracção biodegradável de resíduos para utilização como biocombustível;
- b) Biogás (maioritariamente constituído por metano) – gás combustível produzido a partir de biomassa e/ou da fracção biodegradável de resíduos, que pode ser purificado até à qualidade de gás natural, para utilização como biocombustível, ou gás de madeira;

- c) Biometanol – metanol produzido a partir de biomassa para utilização como biocombustível.

1.3 Biocombustíveis de 1ª e 2ª geração

De modo a evitar o aumento das emissões de GEE e a aumentar as reservas energéticas dos países, têm sido desenvolvidos, nos últimos anos, projetos relacionados com a produção de biocombustíveis a partir de biomassa de culturas terrestres (por exemplo, milho, colza, cana-de-açúcar, girassol, soja, palma e jatrofa). Estes biocombustíveis são conhecidos como biodiesel de primeira geração.

Os biocombustíveis de primeira geração que atingiram níveis económicos de produção comercial têm sido obtidos principalmente a partir de óleos de culturas oleaginosas alimentares e não alimentares (óleo de colza, óleo de palma, cana-de-açúcar, sorgo sacarino, trigo, milho, entre outras culturas), bem como de óleos alimentares usados e de gorduras animais (Nigam e Singh, 2010).

No entanto, existe uma grande controvérsia relativamente à utilização destas culturas energéticas para a produção de biocombustíveis, pelo facto de algumas delas serem também utilizadas para a alimentação animal e humana, aumentando assim o impacto no preço final dos alimentos (Oliveira, 2007). Para além disso, poderão contribuir indiretamente para o aumento de impactos ambientais na utilização dos solos (destruição do coberto vegetal, fertilização em excesso, contaminação dos recursos hídricos superficiais e/ou subterrâneos, agricultura intensiva, erosão) e na redução da biodiversidade (Malça e Freire, 2011; Itoiz *et al.*, 2012).

As conhecidas limitações dos biocombustíveis de primeira geração têm suscitado um maior interesse nos biocombustíveis de segunda geração, obtidos a partir de biomassa não edível, como por exemplo biomassa lenhocelulósica, resíduos de culturas alimentares, culturas energéticas não edíveis, microalgas, entre outras fontes (Sims *et al.*, 2010).

Os biocombustíveis de segunda geração utilizam a celulose presente na biomassa de plantas não edíveis. Embora as matérias-primas de origem lenhocelulósica não utilizem recursos alimentares humanos, necessitam de terreno arável, água doce e algumas entradas agrícolas para a sua produção, como por exemplo fertilizantes e utilização de maquinaria (Sander e Murthy, 2010).

O biodiesel de segunda geração obtido a partir de fontes de óleo não-edíveis, tais como a *Jatropha curcas* L., surge como uma matéria-prima alternativa atrativa para a indústria de biodiesel. De facto, o uso do óleo de jatrofa nas atuais instalações de biodiesel não requer nenhuma modificação significativa dos equipamentos e do fluxo de processos, principalmente pelo facto do óleo ter propriedades similares aos óleos edíveis. Contudo, o óleo de jatrofa contém uma maior concentração de ácidos gordos livres, o que pode requerer um processo

adicional de pré-tratamento. Para se obter uma produtividade elevada deste óleo é necessária a existência de uma irrigação regular, intensa fertilização e boas práticas de gestão (Lam *et al.*, 2009).

1.4 Impactes da produção de biocombustíveis de 1ª e 2ª geração

A produção dos biocombustíveis apresenta uma dinâmica diferente em relação aos combustíveis fósseis, baseando-se em produtos e sub-produtos agrícolas, onde o solo é um dos parâmetros chave (Rathmann *et al.*, 2010). A utilização do solo e a depleção dos recursos hídricos colocam sérias dúvidas acerca da viabilidade dos biocombustíveis (Petróu e Pappis, 2009).

O problema mais comum associado aos sistemas de produção de biocombustíveis de primeira geração é que à medida que a produção de matéria-prima para a produção de biocombustíveis aumenta, também aumenta a competição com as culturas terrestre pelo uso de terreno arável (Schenk *et al.*, 2008). O desempenho ambiental dos biocombustíveis de primeira geração é significativamente influenciado pelo facto do cultivo da cultura energética provocar uma alteração direta ou indireta no uso do solo (Stephenson *et al.*, 2010). Segundo este mesmo autor, caso os terrenos não-cultivados necessitem de ser arados para que se efetue o cultivo da cultura energética (alteração direta do uso do solo), serão libertadas quantidades significativas de carbono na forma de dióxido de carbono (CO₂), que geralmente levam a que o biocombustível tenha um maior potencial de aquecimento global (PAG) do que os combustíveis de origem fóssil. No caso de ser utilizado terreno arável, isto é, já utilizado para o cultivo de produtos agrícolas, poderão ocorrer alterações no uso do solo de um outro local (alteração indireta do uso do solo), o que poderá provocar uma redução do desempenho ambiental dos biocombustíveis de primeira geração (Stephenson *et al.*, 2010).

As mudanças no uso do solo, de culturas alimentares para culturas energéticas, também provocam uma redução da oferta dos produtos alimentares, um aumento dos seus preços e simultaneamente uma quebra nos seus “stocks” (Rathmann *et al.*, 2010). Segundo Petróu e Pappis (2009), o aumento de preços dos produtos alimentares explica-se pelo cada vez maior uso de terrenos aráveis para o cultivo de biomassa, posteriormente utilizada na produção de biocombustíveis, e pela existência de incentivos económicos para a produção de biocombustíveis, dado que os produtores preferem dedicar-se à produção de um produto com fácil escoamento e com retorno económico garantido (a matéria prima para biocombustíveis), reduzindo ou até mesmo abandonando a produção de matérias-primas alimentares. Esta é a principal razão por detrás da grande expansão do uso comercial de milho como matéria-prima para a produção de etanol nos Estados Unidos, que provocou um aumento considerável no custo do milho para fins alimentares.

A produção dos biocombustíveis de 1ª geração pode levar a um aumento das emissões de GEE e consequentemente do PAG. Isto deve-se à utilização de combustíveis fósseis na fase

de cultivo, colheita, transporte e processamento da biomassa, bem como na fase de produção industrial dos biocombustíveis a partir da matéria-prima (Petrou e Pappis, 2009).

De acordo com Stephenson *et al.* (2010), o PAG dos biocombustíveis de primeira geração varia substancialmente com a matéria-prima, os procedimentos agrícolas aplicados e o país ou países no qual ou nos quais a matéria-prima e o biocombustível são produzidos.

Para além dos efeitos nas emissões de GEE, na alteração do uso do solo e no mercado dos produtos alimentares, também se observam impactes negativos decorrentes de produção de biocombustíveis numa série de outras categorias de impacte ambiental, tais como a depleção da camada de ozono, a eutrofização e a acidificação. Estes impactes variam de estudo para estudo e dependem consideravelmente da definição dos limites de cada sistema de produção de biocombustíveis. As culturas energéticas são cultivadas de um modo intensivo, sendo utilizados pesticidas e fertilizantes, o que pode levar à contaminação das águas superficiais e, consequentemente ao aparecimento de problemas como a eutrofização, a toxicidade humana e a ecotoxicidade (Petrou e Pappis, 2009). Estes autores também referem que o uso de organismos geneticamente modificados (OGM) no cultivo de biomassa pode resultar na propagação de OGM em “habitats” naturais, provocando perda de biodiversidade e o potencial aparecimento de mutações humanas.

O impacte mais positivo dos biocombustíveis é a redução das emissões de GEE na sua produção da biomassa e no seu consumo, dado que na produção de biomassa é utilizado CO₂ atmosférico como fonte de carbono e na fase de consumo esse CO₂ é libertado para voltar a ser fixado por biomassa em crescimento, evitando a utilização de combustíveis fósseis e a emissão de CO₂ de origem fóssil. Para além disso, o baixo teor de enxofre da biomassa possibilita uma redução das emissões de dióxido de enxofre (SO₂) (Petrou e Pappis, 2009).

Eisentraut (2010) defende que para se atingirem reduções significativas nas emissões de poluentes no sector dos transportes, as tecnologias de produção de biocombustíveis devem ser mais eficientes em termos da redução das emissões de GEE durante o ciclo de vida e simultaneamente sustentáveis a nível ambiental, económico e social.

Dependendo da escolha da matéria-prima e da técnica de cultivo, os biocombustíveis de segunda geração apresentam benefícios, tais como a utilização de resíduos florestais, o que permite reduzir os riscos de incêndios florestais, e o uso de terrenos abandonados, o que permite promover o desenvolvimento rural e a melhoria das condições económicas em regiões emergentes ou em regiões menos favorecidas. Embora as tecnologias de produção de biocombustíveis de segunda geração sejam mais eficientes, a produção de biocombustíveis pode tornar-se insustentável caso exista competição por disponibilidade de solo com culturas alimentares. Portanto, a sustentabilidade dos biocombustíveis de segunda geração irá depender da receptibilidade dos produtores a determinados critérios, tais como reduções

mínimas de GEE e alterações do uso do solo dentro de determinados limites (Eisentraut, 2010).

Apesar de progressos significativos a nível tecnológico e comercial, os biocombustíveis de segunda geração irão continuar a enfrentar consideráveis limitações no desenvolvimento comercial (Sims *et al.*, 2010).

Devido às limitações apresentadas, a procura de uma matéria-prima mais sustentável para a produção de biodiesel continua e tem-se centrado, nos últimos anos, nas microalgas.

Portanto, a investigação de biocombustíveis de terceira geração, tal como o biodiesel microalgal, é de considerável importância, dado que estes aparentam ter o potencial para resolver muitas dos problemas relacionadas com os biocombustíveis de primeira e segunda geração.

1.5 Produção de biocombustíveis a partir de microalgas

Segundo Jorquera *et al.* (2010), a biomassa microalgal constitui uma das fontes de energia mais promissoras uma vez que é renovável e neutra em termos de emissões de CO₂.

As microalgas são reconhecidas como uns dos microorganismos mais antigos do planeta (Song *et al.* 2008). O grupo das microalgas é composto por uma vasta gama de organismos autotróficos que crescem através da fotossíntese, tal como as plantas terrestres. A sua estrutura unicelular permite-lhes facilmente converter energia solar em energia química (Harun *et al.* 2010).

De acordo com Chisti (2007) o meio de crescimento deve fornecer os elementos inorgânicos que constituem a célula algal. Os elementos considerados essenciais incluem o azoto (N), o fósforo (P), o ferro (Fe) e em alguns casos o silício (Si).

Presentes em ambientes de água marinha, água doce e “habitats” terrestres, possuem uma ampla diversidade bioquímica. Esta diversidade bioquímica é a base de muitas aplicações biotecnológicas e industriais, como por exemplo na alimentação, indústria farmacêutica e cosmética, e aplicações ambientais, como por exemplo o tratamento de águas residuais, a fixação de CO₂ e a produção de biocombustíveis (Harel e Clayton, 2004; Mungo, 2005; Benemann, 1993; Munoz e Guieysse, 2006).

Dependendo da espécie, as microalgas produzem diferentes tipos de lípidos, hidrocarbonetos e outros óleos complexos (Banerjee *et al.*, 2002; Guschina e Harwood, 2006).

A utilização de microalgas como matéria-prima para a produção de biocombustíveis apresenta um elevado potencial graças à sua capacidade de acumulação de lípidos e ao seu elevado rendimento fotossintético: 3% a 8% da energia solar pode ser convertida em biomassa, enquanto as culturas terrestres apresentam rendimentos de apenas 0,5%. As microalgas são

considerados os organismos que apresentam a maior eficiência de conversão de luz solar e CO₂ em biomassa (Lardon *et al.*, 2009). A taxa de crescimento exponencial das espécies com as taxas de crescimento mais elevadas permite duplicar a sua biomassa num período de 3,5 horas (Brennan e Owende, 2010).

As microalgas apresentam um rápido crescimento e o seu teor de óleo pode variar entre 4% e mais de 50% do seu peso seco (Brennan e Owende, 2010). Mata *et al.* (2010) referem que as concentrações de biomassa microalgal podem atingir 2 a 7,7 kg biomassa seca.m⁻³ de meio de cultura.

As microalgas são microrganismos que divergem significativamente relativamente ao teor de óleo. Na Tabela 1.1 apresenta-se o teor de óleo de diversas espécies de microalgas.

Tabela 1.1 - Teor de lípidos na biomassa seca de várias espécies de microalgas (adaptado de Singh *et al.*, 2012)

Espécies	Teor de lípidos (% peso seco)
<i>Botryococcus braunii</i>	25–80
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	21
<i>Chlorella emersonii</i>	28–32
<i>Chlorella protothecoides</i>	57,9
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	46,7
<i>Chlorella vulgaris</i>	14–22
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	20
<i>Cylindrotheca sp.</i>	16–37
<i>Dunaliella primolecta</i>	23
<i>Dunaliella salina</i>	6
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	35,6
<i>Euglena gracilis</i>	14–20
<i>Hormidium sp.</i>	38
<i>Isochrysis sp.</i>	25–33
<i>Monallanthus salina</i>	>20
<i>Nannochloris sp.</i>	30–50
<i>Nannochloropsis sp.</i>	31–68
<i>Neochloris oleoabundans</i>	35–54
<i>Nitzschia sp.</i>	45–47
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	20–30
<i>Pleurochrysis carterae</i>	30–50
<i>Prymnesium parvum</i>	22–38
<i>Scenedesmus dimorphus</i>	16–40
<i>Scenedesmus obliquus</i>	12–14
<i>Schizochytrium sp.</i>	50–77
<i>Spirulina maxima</i>	6–7
<i>Spirulina platensis</i>	4–9
<i>Tetraselmis sueica</i>	15–23

De acordo com Chisti (2007), a produtividade de óleo das microalgas é cerca de 8 a 20 vezes superior à produtividade de óleo das culturas energéticas terrestres. O autor também refere que apesar de nem todos os óleos de origem algal serem apropriados para a produção de biodiesel, existem muitos que podem ser utilizados para esse fim.

Comparativamente à grande maioria das culturas energéticas terrestres, as microalgas apresentam uma maior pegada de água, por serem organismos fundamentalmente aquáticos, e um menor uso de solo, por apresentarem uma maior produtividade por unidade de área comparativamente às culturas de plantas superiores terrestres (Tabela 1.2).

Tabela 1.2 - Pegada de água e uso de solo de várias culturas energéticas (Singh *et al.*, 2011)

	Pegada de água (m³.GJ⁻¹)	Uso de solo (m².GJ⁻¹)
Bioetanol		
Cassava	148	79
Trigo	93	305
Casca de arroz	85	212
Milho em grão	50	133
Batata	105	114
Cana-de-açúcar	50	81
Beterraba	46	95
Sorgo	180	386
Soja	383	386
Biodiesel		
Soja	383	689
Jatrofa	396	162
Colza	383	258
Algodão	135	945
Girassol	61	323
Óleo de palma	75	52
Coco	49	128
Amendoim	58	220
Microalgas	<379	2 a 13

No entanto, as microalgas podem ser cultivadas em água salobra e em terrenos não-aráveis. Como tal, o cultivo de microalgas pode não resultar em alterações diretas e indiretas significativas do uso de solo, não comprometendo deste modo a produção de alimentos e de outros derivados das culturas (Brennan e Owende, 2010).

Chinnasamy *et al.* (2010) apresentaram também opiniões semelhantes a estas. De acordo com estes autores, as microalgas apresentam necessidades de água na ordem de 11 a 13 milhões L.ha⁻¹.ano⁻¹ no método de cultivo em lagoas abertas. Contudo, a sua capacidade de crescer em água marinha (AM), águas residuais (AR) agrícolas, municipais e industriais permitem ultrapassar este obstáculo, dado que a reutilização de AR passa a ser encarada como um impacto ambiental positivo.

A maioria da água utilizada nas actividades humanas transforma-se em AR. Se 50% (cerca de 495 biliões de m³) da água consumida se encontrar disponível para a produção algal na forma de diferentes AR, podem ser gerados 247 milhões de toneladas de biomassa algal e cerca de 37 milhões de toneladas de óleo. No entanto, apenas algumas espécies de algas conseguem atingir o seu potencial máximo de produção de óleos em AR (Chinnasamy *et al.*, 2010). Portanto, é essencial seleccionar espécies de microalgas com a capacidade de crescimento e um elevado rendimento de produção de óleos numa grande variedade de AR.

A AR e a AM garantem benefícios no cultivo de biomassa algal, uma vez que diminuem a necessidade de água doce (AD). Contudo, a qualidade das AR varia significativamente de fonte para fonte (Chinnasamy *et al.*, 2010).

As AR podem conter macronutrientes importantes para o crescimento da biomassa algal, tais como o N e o P, e micronutrientes, como o Cu e o Fe (Aslan e Kapdan, 2006; Shi *et al.*, 2007). No entanto, a AR podem também apresentar na sua composição elementos tóxicos, como metais pesados que não são utilizados no metabolismo microalgal, e contaminantes orgânicos, como antibióticos ou compostos pirolíticos provenientes de processos de combustão. A AM pode também conter contaminantes, em especial se forem utilizadas a partir de zonas costeiras com fraca circulação.

O uso de fertilizantes agrícolas é apelativo dada a estabilidade na sua composição. Todavia, apresentam custos elevados, a sua produção envolve a emissão de elevadas quantidades de GEE e também apresentam na sua composição a presença de metais pesados que podem afetar o crescimento das espécies de microalgas mais sensíveis (Schenk *et al.*, 2008).

Fatores como a elevada eficiência de conversão fotossintética, o rápido crescimento, o elevado teor de lípidos, o uso de terrenos com reduzida ou nula produtividade agrícola e a consequente baixa competição com as culturas terrestres alimentares, fazem das microalgas uma das matérias-primas mais promissoras para a produção de biodiesel (Chisti, 2008).

Para além destas vantagens, Stephenson *et al* (2010) indica ainda as seguintes e que apresentam uma elevada importância:

- a) Capacidade de modificação da composição bioquímica das células algais através da variação das condições de crescimento;
- b) Possibilidade de utilizar CO₂ dos gases de combustão de centrais elétricas ou outras fontes industriais para aumentar a taxa de crescimento das microalgas, desde que a espécie de microalga escolhida possa tolerar os teores de CO₂, NO_x, SO₂, partículas e elementos vestigiais no gás. Várias espécies de microalgas (por exemplo, *Chlorella sp.*, *Botryococcus braunii* e *Scenedesmus sp.*) têm sido cultivadas utilizando gases de combustão como fonte de carbono.

No entanto, apesar de todas as vantagens associadas à utilização de microalgas como matéria-prima para a produção de biocombustíveis, ainda não existe um número considerável de instalações de produção de biocombustíveis a partir de microalgas à escala industrial (O'Connell *et al.*, 2012). Algumas das limitações técnicas de cultivo incluem a baixa produtividade das lagoas abertas, o elevado custo dos fotobiorreatores e os elevados custos de separação e secagem da biomassa e de extração do óleo (Lehr e Posten, 2009).

Existem alguns problemas controversos associados ao uso de microalgas na produção de biocombustíveis. Por exemplo, não é ainda claro que o biodiesel microalgal consiga atingir um balanço energético líquido positivo, dado existirem vários processos na cadeia de produção de biodiesel microalgal que são consumidores intensivos de energia, em especial os processos de separação do meio líquido e secagem da biomassa (Stephenson *et al.*, 2010).

A fase de secagem é um processo que consome bastante energia devido ao elevado teor de água presente na biomassa (Li *et al.*, 2008), mas também as fases de cultivo, colheita e extração de lípidos apresentam consumos energéticos superiores aos verificados nas culturas energéticas terrestres (Chowdhury *et al.*, 2012). Para além disso, as instalações de cultivo de microalgas requerem um maior custo de construção, um maior número de operações e uma maior necessidade de manutenção do que as culturas terrestres convencionais (Li *et al.*, 2008).

Nas próximas décadas, é provável que a produção de combustíveis a partir de óleos não convencionais aumente. A produção de biocombustíveis a partir de microalgas poderá apenas ser considerada uma fonte de combustível viável quando a intensidade energética do processo de produção de biodiesel microalgal for reduzida. A produção de biocombustíveis avançados a partir de microalgas é altamente dependente de entradas energéticas diretas e indiretas, sendo considerada atualmente questionada a sua viabilidade ambiental (Shirvana *et al.*, 2011).

1.6 Análise de ciclo de vida

Com o objetivo de se estudar os benefícios ambientais dos combustíveis de origem microalgal relativamente aos combustíveis fósseis, torna-se essencial a avaliação completa da sua sustentabilidade ambiental, tendo por base o seu ciclo de vida. Embora as emissões de GEE e as necessidades energéticas sejam indicadores chave, outros indicadores ambientais, tais como o uso do solo (US), o uso de recursos hídricos e o potencial de eutrofização (EU), também devem ser considerados para caracterizar de forma precisa e rigorosa o atual estado de conhecimento à volta dos biocombustíveis à base de microalgas.

De acordo com Chowdhury *et al.* (2012) os impactes ambientais e energéticos do biodiesel microalgal podem apenas ser determinados através de uma análise de ciclo de vida (ACV).

Neste âmbito, têm sido realizados alguns estudos para avaliar o desempenho ambiental do biodiesel microalgal. Por exemplo, Lardon *et al.* (2009) indicam que o PAG do biodiesel obtido a partir da microalga *Chlorella vulgaris*, cultivada em condições de limitação de N, é inferior ao

PAG do diesel de origem fóssil, mas superior ao PAG do biodiesel de colza ou de óleo de palma. Sialve *et al.* (2009) afirmam que os balanços económicos e energético do biodiesel microalgal não são favoráveis, mas indicam que a digestão anaeróbia do resíduo microalgal, obtido após a extração do óleo, poderia equilibrar os balanços económicos e energéticos da sua produção. Quando o teor do óleo das células de biomassa microalgal não excede 40% do seu peso seco, a digestão anaeróbia da biomassa obtida após a extração aparenta ser uma ótima estratégia para a recuperação energética da biomassa celular e para compensar o balanço energético negativo do processo de produção.

Devido à grande variedade de matérias-primas de biomassa para processos de bioenergia, juntamente com os debates acerca dos benefícios ambientais finais ou desvantagens de tais sistemas, a ACV tem sido apontada como uma ferramenta útil para a análise e comparação de várias tecnologias de produção de biocombustíveis (Clarens *et al.*, 2011).

Stephenson *et al.* (2010) indicam que a ACV tem sido uma ferramenta muito utilizada na avaliação da sustentabilidade dos biocombustíveis, através do estabelecimento e quantificação dos impactes ambientais totais. A ACV avalia os impactes ambientais desde a produção de matérias-primas até à deposição dos resíduos e produtos no fim de vida útil. Impactes ambientais como o PAG, potencial de acidificação (AC) e EU de recursos hídricos são quantificados, associando as emissões a uma referência química; por exemplo, o PAG é quantificado em termos de massa equivalente de dióxido de carbono emitido.

Nalguns estudos, a ACV centra-se apenas nas necessidades energéticas (Jorquera *et al.*, 2010) e nas emissões de CO₂-equivalente decorrentes da cadeia de produção (Stephenson *et al.*, 2010), especialmente quando o objetivo é estabelecer comparações entre produtos para o setor da bioenergia.

De acordo com Batan *et al.* (2010), os estudos de ACV geralmente utilizam os indicadores de Razão Energética Líquida (REL), definido como a razão entre a energia consumida e a energia produzida, e as emissões de GEE por unidade de energia produzida como unidades funcionais para fins de comparação. Contudo, os resultados das ACV não são apenas sensíveis à unidade funcional utilizada, mas também à definição das fronteiras dos sistemas, aos inventários de ciclo de vida e as eficiências dos processos.

Os estudos de ACV variam bastante em termos de definições de REL, de valores de parâmetros chave tais como a emissão de GEE, de fontes de energia fóssil, da alocação ambiental de co-produtos e de métodos de substituição, o que complica o estabelecimento de comparações entre estudos.

De acordo com Ferreira (2004), a metodologia ACV tem numerosas aplicações, desde o desenvolvimento de produtos, passando pela rotulagem ecológica e regulamentação ambiental, até à definição de cenários de prioridade e de política ambiental.

Para se efectuar uma ACV coerente de um processo de produção de biodiesel microalgal são necessários modelos detalhados de cada fase de processamento da matéria-prima, os quais são combinados com um conjunto padrão e consistente de condições de fronteira do sistema ACV (Batan *et al.*, 2010).

Malça e Freire (2011) referem que a ACV se baseia numa análise de sistemas, em que os processos são considerados parte integrante de um conjunto de subsistemas, no qual se verificam trocas de fluxos de entrada e de saída.

As normas ISO 14040 (ISO 14041-43), definem uma estrutura técnica para a metodologia ACV composta por 4 fases, como ilustrado na Figura 1.1:

- a) Definição dos objectivos e do âmbito - Descrição do sistema com base nas suas fronteiras e unidade funcional.
- b) Análise de inventário – Identificação e quantificação dos fluxos de entrada e fluxos de saída do sistema. Ferreira (2004) refere que a análise do inventário se processa através das seguintes fases: construção da árvore do processo; definição dos limites do sistema (relações entre o produto e o ambiente e entre o produto e outros sistemas de produção); recolha de dados; procedimentos de cálculos (procedimentos de afectação e procedimentos de construção da tabela de inventário).
- c) Análise de impactes – Análise das potenciais contribuições para as categorias de impacte analisadas e avaliação dos impactes ambientais identificados na análise de inventário.
- d) Interpretação de resultados – Avaliação dos resultados da análise de inventário e análise de impacte para seleccionar o produto mais favorável.

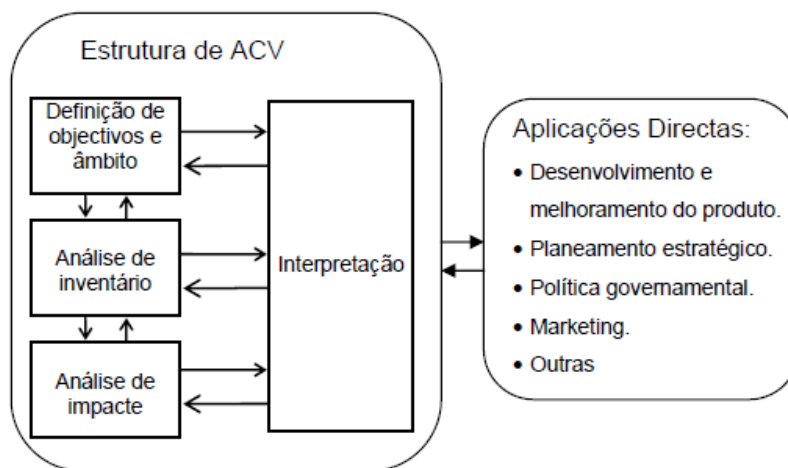


Figura 1.1 - Fases de uma Avaliação de Ciclo de Vida (Ferreira, 2004)

Os dados de uma ACV, em conjunto com dados de custo e de desempenho, ajudam na tomada de decisão na seleção de um produto ou serviço que resulte num impacte reduzido para o ambiente.

A elaboração de uma ACV apresenta as seguintes vantagens (Ferreira, 2004):

- a) Avaliação sistemática dos impactes ambientais associados a um determinado produto ou serviço.
- b) Análise dos balanços ambientais associados a um ou mais processos específicos.
- c) Quantificação das descargas ambientais para o solo, água e ar relativamente a cada estágio do ciclo de vida e/ou processos que apresentam uma maior contribuição.
- d) Avaliação dos efeitos humanos e ecológicos do consumo de materiais e descargas para o ambiente.
- e) Comparação dos impactes ecológicos e na saúde humana entre um ou mais produtos/serviços ou identificação dos impactes de um produto/processo específico.
- f) Identificação de impactes em várias áreas ambientais específicas de interesse.

No entanto, este tipo de estudos também apresenta algumas limitações, tais como (Ferreira, 2004):

- a) Sendo um processo que necessita de muitos recursos, acaba por ser um processo bastante moroso.
- b) Não permite determinar que produto ou processo é mais caro ou desempenha melhor a função para que se destina.

Como tal, a informação fornecida por uma ACV deve ser utilizada como uma componente do processo de decisão, que contém outros critérios como o custo e o desempenho associados ao produto/serviço.

Na realização de uma ACV é necessário definir-se a fronteira do sistema, bem como a unidade funcional. Na avaliação de um sistema de produto, as fronteiras do sistema devem ser definidas de forma clara, dado que os resultados da ACV são sensíveis à definição dessas fronteiras (Batan *et al.*, 2010). Devem ser demarcados os limites entre o sistema de produto e o ambiente, e entre o sistema de produto investigado e outros sistemas de produto (Ferreira, 2004).

No que diz respeito à unidade funcional, Goedkoop *et al.* (2010) definem-na como um indicador do desempenho do sistema de produto, que constitui a referência de comparação entre as entradas e as saídas do sistema.

Esta referência assegura que a comparação de resultados é efetuada numa base comum, sendo de particular importância quando estão a ser avaliados sistemas diferentes (Ferreira, 2004).

De acordo com as normas ISO 14040 (2006), sempre que for possível deve evitar-se a alocação. Contudo, quando é necessário efectuar-se a alocação, esta deverá ser realizada através da divisão de um processo unitário em dois ou mais subprocessos e da recolha dos fluxos de entrada e fluxos de saída associados a estes subprocessos, ou através da expansão das fronteiras do sistema (método de substituição direta de impactes ambientais, em que um co-produto substitui um produto existente). Quando estes métodos não forem passíveis de aplicação, poderão ser aplicados métodos mais simples, como a alocação de acordo com o valor económico dos produtos, o seu conteúdo mássico, ou o seu conteúdo energético.

No estudo de Stephenson *et al.* (2010) é referido que a produção de biodiesel a partir de microalgas gera sub-produtos como o resíduo microalgal, o glicerol e o fosfato de sódio. O resíduo microalgal pode ser submetido a digestão anaeróbia para produzir metano, sendo utilizado, em parte, no local para satisfazer as necessidades caloríficas do processo. O excesso de metano pode ser enviado para uma central eléctrica a gás natural para produzir eletricidade. É assumido que esta energia eléctrica iria substituir a eletricidade produzida através de origem fóssil. Portanto, nesta situação poderia ser empregue o método de alocação por substituição direta.

Um dos métodos de alocação mais utilizados é o método de substituição direta, por exemplo o calor resultante da combustão de um co-produto poderia substituir o calor proveniente da queima de carvão ou gás natural. Esta abordagem não poderá ser aplicada se o produto a substituir for visto como sub-produto ou resíduo.

Se o método de substituição direta não pode ser utilizado, poderão utilizar-se métodos de alocação mais simples, como a alocação económica, energética ou mássica.

As categorias de impacte seleccionadas devem ser consistentes com os objetivos e âmbito da ACV (Ferreira, 2004).

A avaliação de impactes ambientais pode ser efetuada recorrendo a métodos como o CML 2001, o Eco-Indicator 99, ou o ReCiPe.

O método CML 2001 apresenta uma abordagem orientada para os problemas ambientais e considera categorias de impacte (Tabela 1.3) a um nível “midpoint”, onde a incerteza dos resultados é significativamente baixa.

Com a aplicação deste método é obtido um elevado número de categorias de impactes ambientais associados aos diversos tipos de problemas ambientais (Goedkoop *et al.*, 2010).

Tabela 1.3 - Categorias de impacto do método CML 2001 (Goedkoop *et al.*, 2010)

Categoria de impacto ambiental	Unidade
PAG	kg CO ₂ eq.
Acidificação (AC)	kg SO ₂ eq.
EU	kg PO ₄ eq.
Depleção abiótica (DA)	kg Sb eq.
Depleção da camada de ozono (DCO)	kg CFC-11 eq.
Toxicidade humana (TH)	kg DCB eq.
Ecotoxicidade de recursos de água doce (ERAD)	kg DCB eq.
Ecotoxicidade de recursos de água marinha (ERAM)	kg DCB eq.
Ecotoxicidade terrestre (ET)	kg DCB eq.
Oxidação fotoquímica (OF)	kg C ₂ H ₂ eq.
Radiação ionizante (RAD)	Anos de vida ajustados em função da incapacidade

O método Eco-indicator 99 apresenta uma abordagem orientada para os danos e considera categorias de impacto (Tabela 1.4) a um nível “endpoint”, sendo os resultados apresentados em apenas três categorias de impacto. Como tal, a incerteza dos resultados é superior ao do método CML 2001 (Goedkoop *et al.*, 2010).

O ReCiPe é um método de avaliação de impactos que combina as abordagens dos métodos CML 2001 e Eco-indicator 99 (Tabela 1.5). Este método apresenta 18 categorias de impacto ambiental ao nível “midpoint” e 3 categorias ao nível “endpoint” (Goedkoop *et al.*, 2010).

Tabela 1.4 - Categorias de impacto do método Eco-indicator 99 (Goedkoop *et al.*, 2010)

Categorias principais	Categorias específicas	Unidade
Saúde Humana	Carcinogénicos	Anos de vida ajustados em função da incapacidade
	Produtos Orgânicos Respiratórios	
	Produtos Inorgânicos Respiratórios	
	Alterações Climáticas	
	RAD	
Qualidade do Ecossistema	Camada de Ozono	FPD.m ² .ano
	Ecotoxicidade	
	AC / EU	
	US	
Recursos	Minerais	Excedente MJ
	Combustíveis Fósseis	

Nota: FDP - Fração Potencialmente Desaparecida

Tabela 1.5 - Comparação entre as categorias de impacto de nível "Midpoint" e "Endpoint" (Goedkoop *et al.*, 2010)

Nível "Midpoint"		Nível "Endpoint"	
Categorias de impacto	Unidade	Categorias de impacto	Unidade
PAG	kg CO ₂ eq.	Saúde Humana	Anos de vida ajustados em função da incapacidade
DCO	kg CFC-11 eq.		
TH	kg 1,4-DB eq.		
OF	kg COV-NM		
Formação de partículas (FP)	kg PM 10 eq.		
RAD	kg U 235 eq.		
AC	kg SO ₂ eq.	Ecossistemas	Anos
Eutrofização de recursos de água doce (EUAD)	kg P eq.		
Eutrofização de recursos de água marinha (EUAM)	kg N eq.		
ET	kg 1,4-DB eq.		
ERAD	kg 1,4-DB eq.		
ERAM	kg 1,4-DB eq.		
Ocupação de terrenos agrícolas	m ² .ano	Recursos	Excedente de custos
Ocupação de terrenos urbanos	m ² .ano		
Transformação de terrenos	m ²		
Depleção de recursos hídricos	m ³		
Depleção de metais	kg Fe eq.		
Depleção de recursos fósseis	kg óleo eq.		

1.7 Objetivos da presente dissertação

A presente dissertação tem como principal objetivo a realização de uma revisão bibliográfica sistemática de dados publicados em fontes bibliográficas científicas, sobre a avaliação ambiental da produção de biodiesel a partir do cultivo de microalgas.

A revisão bibliográfica seguirá critérios bem definidos e, se possível, será baseada numa avaliação quantitativa dos principais impactos ambientais associados à produção deste tipo de biocombustível.

Através dos dados obtidos nesta revisão, pretende-se efetuar uma avaliação ambiental dos impactos ambientais gerados na produção de biodiesel a partir de microalgas e identificar as fases de ciclo de vida que contribuem de forma mais significativa para os impactos ambientais decorrentes da produção de biodiesel microalgal, para que se avalie a sustentabilidade, o desempenho ambiental e a eficiência energética associadas à produção do biodiesel à base de microalgas.

1.8 Estrutura da dissertação

O presente trabalho divide-se em sete capítulos.

No capítulo 1, onde se insere esta secção, é feita a introdução da dissertação e são definidos os objetivos do estudo.

No capítulo 2 é apresentada a metodologia aplicada, que explica de forma específica e objetiva como foi efetuada a revisão bibliográfica, os critérios aplicados na obtenção dos artigos e o tratamento dos mesmos.

No capítulo 3 são apresentadas as principais características dos estudos de avaliação de ciclo de vida da produção de biodiesel microalgal.

No capítulo 4 são apresentadas as fases da produção de biodiesel a partir de microalgas e os impactes ambientais associados a cada uma das fases deste processo.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões finais.

No capítulo 6 são apresentadas recomendações e sugestões de trabalho futuro.

2. METODOLOGIA DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SISTEMÁTICA

O presente trabalho centrou-se na revisão bibliográfica sistemática de diversos documentos técnicos publicados em fontes de literatura científica relacionados com a avaliação ambiental da produção de biodiesel a partir do cultivo de microalgas. A metodologia seguida dividiu-se em vários passos, os quais são definidas seguidamente.

2.1 Elaboração da pergunta científica

O primeiro passo consistiu na formulação da pergunta científica, a qual foi a seguinte:

“Quais os impactes ambientais mais significativos associados à produção de biodiesel obtido a partir de microalgas?”

2.2 Definição de critérios de pesquisa das referências bibliográficas

O segundo passo consistiu na definição dos critérios de pesquisa.

Este trabalho baseou-se fundamentalmente na pesquisa de referências bibliográficas dos seguintes tipos:

- a) Artigos científicos publicados em actas de conferências internacionais;
- b) Artigos científicos publicados em jornais internacionais com arbitragem científica;
- c) Artigos científicos de revisão publicados em jornais internacionais com arbitragem científica;
- d) Estudos publicados em instituições públicas ou privadas, como por exemplo relatórios de agências internacionais, dissertações de mestrado e teses de doutoramento.

2.3 Bases de dados consultadas

No decorrer da pesquisa foram utilizadas bases de dados científicas acessíveis através da Biblioteca do Conhecimento Online (B-On), que se encontra disponível através da rede informática da Biblioteca da Universidade Nova de Lisboa (UNL).

As bases de dados utilizadas foram as seguintes:

- a. “Annual Reviews” - <http://www.annualreviews.org>
- b. Google Académico - <http://scholar.google.pt/>
- c. “Science Direct” - <http://www.sciencedirect.com/>
- d. “Nature.com Search” - <http://www.nature.com/search/>
- e. “Wiley online Library” - <http://onlinelibrary.wiley.com/>
- f. “Web of Knowledge” - <http://apps.webofknowledge.com/>
- g. “Scirus” – <http://www.scirus.com>
- h. “Taylor and Francis” - <http://www.taylorandfrancis.com/>
- i. “Scientific Electronic Library Online” - <http://www.scielo.org/php/index.php>

- j. "Directory of Open Access Journals" - <http://www.doaj.org/>
- k. "Springer Link" - <http://link.springer.com/>
- l. "ACM Digital Library" - <http://dl.acm.org/>
- m. "Society for Industrial and Applied Mathematics" - <http://epubs.siam.org/>

2.4 Condições de pesquisa e definição de palavras-chave

De modo a identificar estudos relevantes para a presente dissertação nas bases de dados referidas anteriormente, foram utilizadas as seguintes condições:

1. Período temporal da publicação: 1990 a 2013
2. Idioma: Inglês e Português
3. Restrição Geográfica: Nenhuma
4. Palavras-chave:
 - a. "Algae"
 - b. "Microalgae"
 - c. "Biofuel"
 - d. "Biodiesel"
 - e. "Environmental evaluation"
 - f. "Environmental impacts"
 - g. "Environmental effects"
 - h. "Environmental footprint"
 - i. "Life cycle assessment"
 - j. "Life cycle analysis"
 - k. "LCA"
 - l. "Life cycle *"
 - m. "Greenhouse gas emissions"
 - n. "GHG"
 - o. "Global warming"
 - p. "GWP"
 - q. "CO₂"
 - r. "Bioenergy"
 - s. "Energy"
 - t. "Balance"
 - u. Diversas combinações das palavras-chave definidas anteriormente.
5. Locais dos documentos onde foram pesquisadas as palavras-chave: As palavras-chaves definidas deveriam figurar no título e no resumo, ou pelo menos no título, no caso de o estudo não conter resumo.

2.5 Classificação das referências bibliográficas

As referências bibliográficas encontradas durante a pesquisa foram classificadas de acordo com o nível de importância que apresentavam para o tema central desta dissertação.

O nível de importância das referências bibliográficas incluídas neste trabalho foi atribuído de acordo com os seguintes critérios:

a) Critério para a definição do Nível de importância I1

O estudo deve apresentar título e resumo centrado em aspetos ambientais da produção de biodiesel a partir de microalgas, podendo ser uma ACV, uma avaliação da emissão de GEE, uma avaliação da pegada de carbono ou da pegada de água, ou um balanço energético ou de CO₂.

b) Critério para a definição do Nível de importância I2

O estudo deve considerar e quantificar alguns aspectos ambientais da produção de biodiesel a partir de microalgas.

Os estudos que não incluíam nenhum dos critérios definidos anteriormente foram excluídos da revisão bibliográfica.

2.6 Referências bibliográficas selecionadas

A Tabela 2.1 identifica os estudos que foram considerados para a realização da presente dissertação.

Tabela 2.1 - Referências bibliográficas selecionadas

Código atribuído	Título	Publicação		
		Autores	Tipo	Local
I1_art1	Life-Cycle Assessment of Biodiesel Production from Microalgae	Lardon <i>et al.</i> (2009)	Artigo	Policy Analysis
I1_art2	Energy balance and environmental impact analysis of marine microalgae biomass production for biodiesel generation in a photobioreactor pilot plant	Itoiz <i>et al.</i> (2012)	Artigo	Biomass & Bioenergy
I1_art3	Life cycle energy and CO ₂ analysis of microalgae-to-biodiesel: Preliminary results and comparisons	Khoo <i>et al.</i> (2011)	Artigo	Bioresource Technology
I1_art4	Life cycle assessment of biodiesel production from microalgae in ponds	Campbell <i>et al.</i> (2010)	Artigo	Bioresource Technology
I1_art5	Comparative energy life-cycle analyses of microalgal biomass production in open ponds and photobioreactors	Jorquera <i>et al.</i> (2010)	Artigo	Bioresource Technology
I1_art6	Microalgal biodiesel and the Renewable Fuel Standard's Greenhouse	Soratana <i>et al.</i> (2012)	Artigo	Energy Policy
I1_art7	Life-cycle analysis on biodiesel production from microalgae: Water footprint and nutrients balance	Yang <i>et al.</i> (2011)	Artigo	Bioresource Technology
I1_art8	Reduction of environmental and energy footprint of microalgal biodiesel production through material and energy integration	Chowdhury <i>et al.</i> (2012)	Artigo	Bioresource Technology
I1_art9	Environmental Impacts of Algae-Derived Biodiesel and Bioelectricity for Transportations	Clarens <i>et al.</i> (2011)	Artigo	Environmental Science & Technology
I1_art10	Life-Cycle Assessment of Potential Algal Biodiesel Production in the United Kingdom: A Comparison of Raceways and Air-Lift Tubular Bioreactors	Stephenson <i>et al.</i> (2010)	Artigo	Energy Fuels
I1_art11	Energy analysis and environmental impacts of microalgal biodiesel in China	Yanfen <i>et al.</i> (2012)	Artigo	Energy Policy
I1_art12	Evaluation of environmental impacts from microalgae cultivation in open-air raceway ponds: Analysis of the prior literature and investigation of wide variance in predicted impacts	Handler <i>et al.</i> (2012)	Artigo	Algal Research
I1_art13	Life cycle assessment of biodiesel production from microalgae oil: effect of algae species and cultivation system	Dufour <i>et al.</i> (2011)	Artigo	Towards Life Cycle Sustainability Management

Código atribuído	Título	Publicação		
		Autores	Tipo	Local
I1_art14	Life cycle assessment of dewatering routes for algae derived biodiesel processes	O'Connell <i>et al.</i> (2012)	Artigo	Clean Technologies and Environmental Policy
I1_art15	Life cycle analysis of algae biodiesel	Sander e Murthy (2010)	Artigo	International Journal of Life Cycle Assessment
I1_art16	Life Cycle Assessment of Biodiesel Production from microalgae in Thailand: Energy efficiency and global warming impact reduction	Wibul <i>et al.</i> (2012)	Artigo	Chemical Engineering Transactions
I1_art17	Life cycle energy and greenhouse gas analysis for algae-derived biodiesel	Shirvani <i>et al.</i> (2011)	Artigo	Energy & Environmental Science
I1_art18	Net Energy and Greenhouse Gas Emission Evaluation of Biodiesel Derived from Microalgae	Batan <i>et al.</i> (2010)	Artigo	Environmental Science & Technology
I1_art19	Integrating LCA and Thermodynamic Analysis for Sustainability Assessment of Algal Biofuels	Borkowski <i>et al.</i> (2012)	Artigo	Sustainable Systems and Technology (ISSST)
I1_art20	Life Cycle Assessment of Third Generation Biofuels Production	Pardo <i>et al.</i> (2010)	Artigo	Chemical Engineering Transactions
I1_art21	Energy Balance of Microalgal-derived Biodiesel	Ehimen (2010)	Artigo	Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects
I1_art22	The environmental feasibility of algae biodiesel production	Shirvani <i>et al.</i> (2012)	Artigo	Applied Petrochemical Research
I1_art23	Life cycle assessment of biodiesel from soybean, jatropha and microalgae in China conditions	Hou <i>et al.</i> (2011)	Artigo	Renewable and Sustainable Energy Reviews
I1_art24	Energy Balance and Exergy analysis of large scale algal biomass production	Sudhakar <i>et al.</i> (2012)	Artigo	The 2nd Korea - Indonesia Workshop & International Symposium on Bioenergy from Biomass
I1_art25	An Overview of Algae Biofuel Production and Potential Environmental Impact	Menetrez (2012)	Artigo	Environmental Science & Technology
I1_art26	Combinatorial Life Cycle Assessment to Inform Process Design of Industrial Production of Algal Biodiesel	Zimmerman <i>et al.</i> (2011)	Artigo	Environmental Science & Technology
I1_art27	Micro-algae cultivation for biofuels: Cost, energy balance, environmental impacts and future prospects	Slade e Bauen (2012)	Artigo	Biomass & Bioenergy
I1_art28	Environmental Life Cycle Comparison of Algae to Other Bioenergy Feedstocks	Clarens <i>et al.</i> (2010)	Artigo	Environmental Science & Technology

Código atribuído	Título	Publicação		
		Autores	Tipo	Local
I1_art29	Environmental Performance of Algal Biofuel Technology Options	Vasudevan <i>et al.</i> (2012)	Artigo	Environmental Science & Technology
I1_art30	Methane and nitrous oxide emissions affect the life-cycle analysis of algal biofuels	Frank <i>et al.</i> (2012)	Artigo	Environmental Research Letters
I2_art1	Current status and challenges on microalgae based carbon capture	Lam <i>et al.</i> (2012)	Artigo	International Journal of Greenhouse Gas Control
I2_art2	Economic and environmental evaluation of microalgae biodiesel production using process simulation tools	Brunet <i>et al.</i> (2012)	Artigo	Proceedings of the 22nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering
I2_art3	Evaluating industrial symbiosis and algae cultivation from a life cycle perspective	Soratana <i>et al.</i> (2011)	Artigo	Bioresource Technology
I2_art4	Exergy and environmental analysis of oil extraction methods for sustainable microalgal biodiesel production	Pardo <i>et al.</i> (2008)	Artigo	Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia
I2_art5	Comparison of algae cultivation methods for bioenergy production using a combined life cycle assessment and life cycle costing approach	Resurreccion <i>et al.</i> (2012)	Artigo	Bioresource Technology

Após a aplicação dos critérios de inclusão, considerou-se para a realização desta dissertação um universo de trabalho de 35 referências bibliográficas, tal como apresentado na Tabela 2.1.

No universo de trabalho considerado, 30 referências bibliográficas foram classificadas com o nível de importância 1 e 5 foram classificadas com o nível de importância 2.

As referências consideradas são exclusivamente artigos, dado que as dissertações de mestrado e teses de doutoramento encontradas durante a fase de pesquisa não cumpriam os critérios definidos no Capítulo 2.5.

2.7 Recolha dos dados

As referências bibliográficas selecionadas foram lidas na sua totalidade e resumidas numa base de dados que foi construída no MS Excel.

Na base de dados foram colocados os seguintes itens:

- a) Identificação do trabalho**, que inclui o Código atribuído, o Título, os Autores, o Ano de publicação, o Tipo de trabalho e o Local de publicação.
- b) Informação técnica do trabalho**, que inclui o Resumo do trabalho, a Metodologia utilizada, os Principais Resultados e as Principais Conclusões.

3. PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS ESTUDOS DE ACV SOBRE BIODIESEL MICROALGAL

No Tabela 3.1 apresenta-se uma síntese das principais características dos estudos selecionados para a realização da presente revisão bibliográfica sistemática.

Tabela 3.1 - Principais características dos estudos analisados

Identificação do estudo	Espécies de Microalgas	Fases de produção	Unidades funcionais	Impactes ambientais
Pardo <i>et al.</i> (2008)	<i>Chlorella sp.</i>	Extração de óleo	12212 kg óleo algal/hora	PAG; OF; AC; EU; Necessidade Energética (NE)
Lardon <i>et al.</i> (2009)	<i>Chlorella vulgaris</i>	Cultivo e Colheita; Secagem; Extração de óleo; Transesterificação; Combustão	1 MJ de combustível	AC; EU; PAG; OF; DA; DCO; TH; Toxicidade Marinha (TM); US
Batan <i>et al.</i> (2010)	<i>Nannochloropsis salina</i>	Cultivo; Desidratação; Extração de óleo; Conversão	Não reportado	PAG; NE
Campbell <i>et al.</i> (2010)	Não reportado	Não reportado	1 t.km	PAG
Clarens <i>et al.</i> (2010)	Não reportado	Cultivo; Colheita; Secagem	317 GJ de energia derivada de biomassa	PAG; EU; NE; US; Necessidade de Água (NA);
Ehimen (2010)	Não reportado	Cultivo; Colheita; Extração de óleo; Transesterificação	Não reportado	NE
Jorquera <i>et al.</i> (2010)	<i>Nannochloropsis sp.</i>	Cultivo	100 t biomassa seca	NE

Identificação do estudo	Espécies de Microalgas	Fases de produção	Unidades funcionais	Impactes ambientais
Pardo <i>et al.</i> (2010)	<i>Chlorella vulgaris</i>	Transesterificação; Distribuição e Uso	100 000 t biodiesel/ano	PAG; NE; AC; EU; ER; Formação Fotoquímica de Smog (FS); Efeitos Respiratórios (ER)
Sander e Murthy (2010)	Não reportado	Cultivo; Colheita; Separação; Transporte; Conversão de Biodiesel; Transporte e Produção de metanol; Transporte e Distribuição de Biodiesel; Produção de gás natural	1000 MJ biodiesel	PAG; NE
Stephenson <i>et al.</i> (2010)	<i>Chlorella vulgaris</i>	Cultivo; Floculação; Centrifugação; Homogeneização; Extração de óleo; Digestão Anaeróbia; Refinação do óleo; Transesterificação; Transporte do óleo; Transporte final; Combustão do biodiesel	1 t biodiesel	PAG; AC; NE; NA
Clarens <i>et al.</i> (2011)	Não reportado	Cultivo; Autofloculação; Espessamento; Homogeneização; Extração de óleo; Transesterificação; Combustão	317 GJ	PAG; NE; NA
Dufour <i>et al.</i> (2011)	<i>Nannochloropsis gaditana</i>	Cultivo; Centrifugação; Extração de óleo; Transesterificação	1 kg biocombustível	PAG; NE
Hou <i>et al.</i> (2011)	Não reportado	Cultivo; Transporte da Biomassa; Extração de óleo; Transesterificação; Transporte e Uso do Biodiesel	1 MJ energia de biodiesel e diesel fóssil	PAG; DA; DCO; OF; AC; EU; TH; ERAD; ERAM; ET

Identificação do estudo	Espécies de Microalgas	Fases de produção	Unidades funcionais	Impactes ambientais
Khoo <i>et al.</i> (2011)	<i>Nannochlorosis sp.</i>	Cultivo; Colheita; Desidratação, Extração de óleo; Transesterificação	1 MJ	PAG; NE
Shirvani <i>et al.</i> (2011)	<i>Chlorella vulgaris</i>	Cultivo; Colheita; Secagem; Extração do óleo; Transesterificação	1 MJ biodiesel	PAG; NE
Soratana <i>et al.</i> (2011)	<i>Chlorella vulgaris</i>	Cultivo	3650 kg biomassa microalgal	PAG; AC; EU; DCO; FS; ER; Efeitos Carcinogénicos (EC); Efeitos Não-Carcinogénicos (ENC); Ecotoxicidade (E)
Yang <i>et al.</i> (2011)	<i>Chlorella vulgaris</i>	Cultivo; Colheita; Secagem; Extração de óleo; Transesterificação	1 kg biodiesel microalgal	NA
Zimmerman <i>et al.</i> (2011)	Não reportado	Cultivo; Colheita e/ou Desidratação; Extração de óleo; Transesterificação e Deposição e Reciclagem da biomassa algal residual	10 GJ energia do biodiesel	PAG; EU; US; NE; NA
Borkowski <i>et al.</i> (2012)	Não reportado	Cultivo; Colheita; Extração de óleo; Produção de biocombustíveis por hidrogenação e por descarboxilação	1 MJ biocombustível	PAG; NE
Brunet <i>et al.</i> (2012)	Não reportado	Não reportado	Não reportado	DA; DCO; ER; AC; E; US; EC; PAG; RAD; Utilização de Energia Não Renovável (UENR)

Identificação do estudo	Espécies de Microalgas	Fases de produção	Unidades funcionais	Impactes ambientais
Chowdhury <i>et al.</i> (2012)	<i>Schizochytrium limacinum</i>	Cultivo; Desidratação; Secagem; Extração de óleo; Transesterificação; Digestão Anaeróbia	Não reportado	PAG; NE; NA
Frank <i>et al.</i> (2012)	Não reportado	Cultivo; Desidratação; Extração de Lípidos; Digestão Anaeróbia; Transesterificação	Não reportado	PAG; NE
Handler <i>et al.</i> (2012)	Não reportado	Não aplicável (Estudo comparativo de diversos ACV publicados sobre o biodiesel microalgal)	1 kg biomassa algal seca	PAG; NE; NA
Itoiz <i>et al.</i> (2012)	<i>Alexandrium minutum</i> ; <i>Karlodinium veneficum</i> ; <i>Heterosigma akashiwo</i>	Cultivo e Secagem	1 kg biomassa microalgal seca	DA; AC; EU; PAG; DCO; TH; ERAM; ERAD; ET; OF
Lam <i>et al.</i> (2012)	Não reportado	Cultivo, Colheita, Secagem, Extração de Lípidos e Transesterificação	1 MJ de biodiesel microalgal	PAG; NE
Menetrez (2012)		Não aplicável - Estudo de revisão bibliográfica de ACV publicados em vários estudos		

Identificação do estudo	Espécies de Microalgas	Fases de produção	Unidades funcionais	Impactes ambientais
O'Connell <i>et al.</i> (2012)	Não reportado	Cultivo; Colheita; Secagem, Extração de óleo e Recuperação do Solvente; Transesterificação e Purificação	1 t biodiesel	PAG
Resurreccion <i>et al.</i> (2012)	<i>Chlorella sp.</i> , <i>Scenedesmus sp.</i> , <i>Phaeodactylum sp.</i> e <i>Tetraselmis sp.</i>	Cultivo, Colheita, Extração do óleo, Transesterificação, Distribuição e Combustão do combustível	20000 km	PAG; NE
Shirvani (2012)	Não reportado	Cultivo; Colheita; Extração de óleo; Transesterificação; Distribuição e Combustão	Não reportado	NE
Slade e Bauen (2012)	Não aplicável - Estudo de revisão bibliográfica de ACV publicados em vários estudos	Cultivo; Colheita; Extração de óleo	Não reportado	PAG; NE
Soratana <i>et al.</i> (2012)	Não reportado	Cultivo; Colheita/Desidratação; Secagem; Extração de óleo; Transesterificação	8,94x10 ¹⁰ MJ biodiesel/ano	PAG;AC; EC; ENC; ER; EU; DCO; E; FS; NE
Sudhakar <i>et al.</i> (2012)	Não reportado	Cultivo; Colheita/Secagem; Extração de óleo; Transesterificação e Reutilização da Biomassa Residual	1 ha	PAG; NE

Identificação do estudo	Espécies de Microalgas	Fases de produção	Unidades funcionais	Impactes ambientais
Vasudevan <i>et al.</i> (2012)	Não reportado	Extração de óleo (seca, húmida e secreção)	Não reportado	PAG; NE; NA
Wilbul <i>et al.</i> (2012)	<i>Scenedesmus armatus</i>	Cultivo; Centrifugação, Secagem; Extração de óleo; Evaporação; Transesterificação; Lavagem e Secagem	1 MJ biodiesel	PAG; NE; DA; DCO; TH; OF; AC; EU
Yanfen <i>et al.</i> (2012)	<i>Chlorella vulgaris</i>	Cultivo; Colheita; Secagem; Extração de óleo; Digestão Anaeróbia; Transporte do óleo; Transesterificação; Transporte do Biodiesel; Combustão do Biodiesel	1 t biodiesel microalgal	PAG; NE; AC; EU; OF; FP

Relativamente ao universo de estudos considerado para este trabalho, este é composto pelos seguintes tipos de estudos:

- a) Análise de Ciclo de Vida – 14 estudos
- b) Balanço Energético e Emissões de GEE - 11 estudos
- c) Pegada Ambiental e Energética – 5 estudos
- d) Balanço Energético - 3 estudos
- e) Balanço Energético e de Carbono – 1 estudo
- f) Pegada de Água e Balanço de nutrientes – 1 estudo

Para a realização da presente revisão bibliográfica sistemática foi considerado um total de 35 estudos. Deste conjunto, 17 (48,6 % do total de estudos) indicavam claramente a espécie ou espécies de microalgas que foram consideradas nesses trabalhos e 18 (51,4% do total de estudos) não citavam nenhuma espécie.

Como se pode observar pela Figura 3.1 foram indicadas 12 espécies de microalgas, sendo a mais citada a *Chlorella vulgaris* (7 estudos; 20,0% do total de estudos), seguida da *Chlorella sp.* (2 estudos; 5,7% do total de estudos e da *Nannochloropsis sp.* (2 estudos; 5,7% do total de estudos). Cada uma das restantes espécies citadas apenas representa 2,9% do total de estudos.

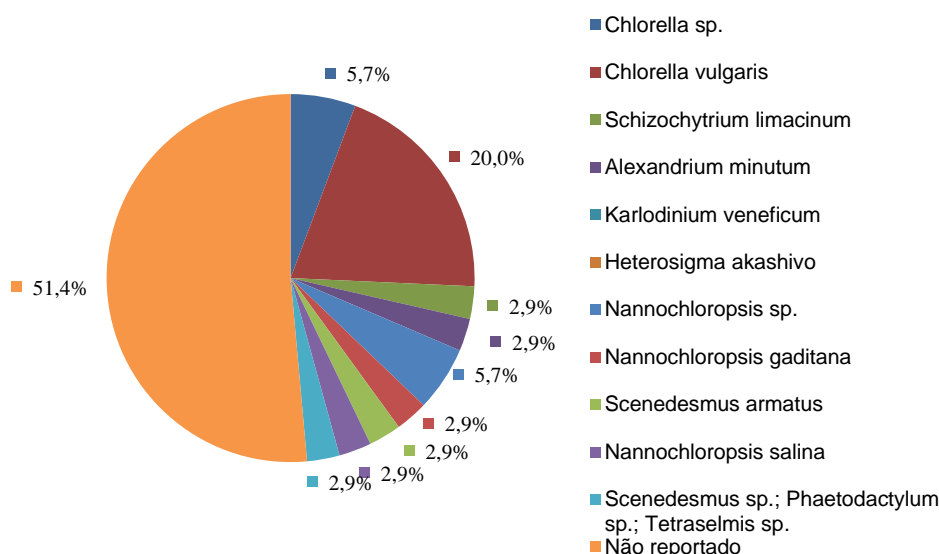


Figura 3.1 - Espécies de microalgas utilizadas e percentagem relativa ao total de estudos.

Pela análise da Tabela 3.1 verificou-se que existe uma variação significativa entre estudos relativamente às fases de produção, no entanto, a grande maioria dos estudos selecionados utilizou as fases de cultivo, colheita, secagem, extração de lípidos e transesterificação.

Relativamente aos limites do sistema, os estudos que apresentaram limites mais extensos foram os estudos de Stephenson *et al.* (2010), Sander e Murthy (2010) e Yanfen *et al.* (2012).

Os estudos com limites mais reduzidos foram os estudos de Jorquera *et al.* (2010), Soratana *et al.* (2011) e Pardo *et al.* (2008).

Tal como verificado para as fases de produção, também as unidades funcionais variam significativamente de estudo para estudo. A unidade funcional mais utilizada pelos autores foi a unidade de 1 MJ de energia de biodiesel microalgal (6 estudos; 17,1% do total de estudos).

Relativamente às categorias de impactes ambientais avaliadas, o PAG (30 estudos; 85,7% do total de estudos) e a NE (26 estudos; 74,3% do total de estudos) destacaram-se de forma acentuada comparativamente aos restantes, sendo avaliados em praticamente todos os estudos. As categorias de impacto de AC e EU foram consideradas em 11 estudos (31,4% do total de estudos). As categorias de impacto ambiental que foram menos consideradas nos estudos que constituem o universo de trabalho desta dissertação foram a RAD e a FP ambas consideradas em apenas 1 estudo (2,9% do total de estudos)

3.1 Limitações dos estudos ACV aplicados à produção de biodiesel microalgal

As principais limitações relacionadas com este tipo de estudos são:

- a) A maioria dos casos são únicos e diferem na espécie de microalga utilizada, nos métodos de cultivo (lagoas abertas, lagoas “raceway”, fotobiorreatores, etc.), nas condições de operação e no uso da biomassa para gerar diferentes produtos.
- b) A utilização de limites inconsistentes, unidades funcionais e metodologias de alocação que impedem a comparação entre estudos.
- c) Fontes de dados limitadas que servem como base dos pressupostos do processo e a extrapolação de dados laboratoriais à escala de produção.
- d) A análise dos resultados de diferentes sistemas ACV não é simples de entender devido aos diferentes pressupostos, dados e limites do sistema definidos para cada cadeia de produção microalgal.

4. FASES DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR MICROALGAS E IMPACTES AMBIENTAIS

4.1 Produção de microalgas

A produção de microalgas é um processo bastante diversificado a nível de fontes de energia e métodos de produção utilizados (Amaro *et al.*, 2012).

As microalgas podem apresentar metabolismo autotrófico, heterotrófico ou mixotrófico. A maioria das microalgas é autotrófica e utilizam compostos inorgânicos (nomeadamente dióxido de carbono) como fonte de carbono. Estas espécies crescem de forma fotoautotrófica através do processo da fotossíntese, utilizando a energia solar como fonte de energia e o dióxido de carbono, absorvido pelos cloroplastos, como fonte de carbono, e originando adenosina trifosfato (ATP) e oxigénio. As microalgas heterotróficas utilizam carbono orgânico como fonte de energia, geralmente sob a forma de glucose, não se verificando necessidade de energia luminosa. As microalgas mixotróficas, como o nome indica, conseguem efectuar a fotossíntese e consumir fontes de carbono orgânico ou inorgânico (Ghasemi *et al.*, 2011).

A produção de biomassa a partir de microalgas autotróficas e mixotróficas é efectuada em sistemas iluminados (como lagoas "raceway" e fotobiorreatores), enquanto para microalgas heterotróficas são utilizados fermentadores (Ghasemi *et al.*, 2011).

4.1.1 Tipos de biorreatores

As microalgas podem crescer em sistemas de cultivo abertos (lagoas fotossintéticas) ou em sistemas de cultivo fechados (fotobiorreatores). A Figura 4.1 mostra imagens das configurações mais comuns de alguns destes bioreatores.

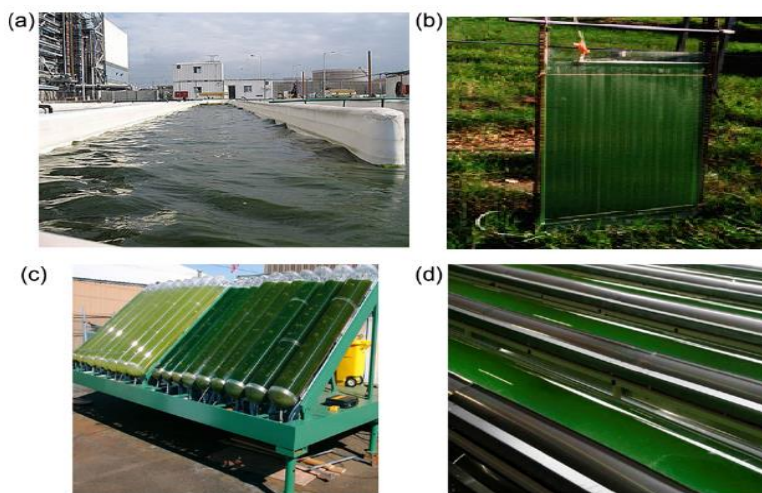


Figura 4.1 - Configurações de biorreatores para cultivo de biomassa microalgal: (a) lagoa "raceway"; (b) fotobiorreator "flat-plate"; (c) fotobiorreator de coluna de bolhas; (d) fotobiorreator tubular horizontal (adaptado de Pires *et al.*, 2012)

4.1.1.1 Lagoas fotossintéticas

As lagoas “raceway” são fotobiorreatores abertos, pouco profundos (com cerca de 0,3 m), para permitir a difusão de dióxido de carbono atmosférico e a penetração da luz solar, onde a circulação e a mistura da cultura microalgal com os nutrientes é garantida através de uma roda de pás metálicas que opera em contínuo para impedir a ocorrência de sedimentação (Chisti, 2007). O arrefecimento ocorre principalmente por evaporação e a única fonte de luminosidade é a luz solar (Ghasemi *et al.*, 2011).

São tipicamente construídas com betão ou são simplesmente escavadas no solo e revestidas com um plástico impermeável para prevenir que o líquido percuja através do solo. Os defletores presentes no canal orientam o fluxo em torno das curvas, de modo a minimizar a ocorrência de zonas mortas (Demirbas, 2011). Este tipo de sistemas é muitas vezes operado em contínuo, pelo que durante o período diurno a cultura é alimentada de forma contínua a jusante da roda de pás. A cultura é recolhida a montante da roda de pás após ter completado o circuito (Chisti, 2007; Demirbas, 2011).

Nos sistemas de lagoas abertas, a cultura geralmente demora 6 a 8 semanas a amadurecer e normalmente produz 0,1 a 0,2 g.L⁻¹ de microalgas. As lagoas abertas são dependentes das condições ambientais dado que a temperatura e a intensidade luminosa variam, para uma determinada latitude, ao longo do dia e do ano (Ghasemi *et al.*, 2011). De acordo com estes autores, temperaturas inferiores a 17°C reduzem a taxa de crescimento microalgal e temperaturas superiores a 27°C podem causar a morte das células microalgais.

O tamanho do tanque é outro fator que influencia o crescimento microalgal. Lagoas de menores dimensões apresentam produtividades de biomassa superiores às lagoas de maiores dimensões. Os sistemas de lagoas abertas podem ser convertidos em sistemas do tipo “indoor” através da cobertura do tanque com uma camada de plástico ou vidro (Ghasemi *et al.*, 2011).

De um modo geral, os sistemas de lagoas abertas são relativamente económicos, fáceis de limpar após o cultivo e são bons para o cultivo em massa de microalgas. Contudo, este tipo de sistemas não possibilitam um bom controlo das condições de cultivo, apresentam uma produtividade baixa, ocupam áreas de grande dimensão e as culturas são facilmente contaminadas. Estes tipos de sistemas estão limitados a apenas algumas espécies de microalgas como a *Spirulina*, *Haematococcus* ou a *Dunaliella* (Mata *et al.*, 2010).

4.1.1.2 Fotobiorreatores

A produção de microalgas em sistemas fechados permitem ultrapassar a maioria dos problemas associados aos sistemas de cultivo em lagoas abertas (Chisti, 2007). Os fotobiorreatores permitem o cultivo de uma única espécie microalgal por longos períodos com baixo risco de contaminação. Os sistemas fechados incluem os fotobiorreatores tubulares, “flat-plate” e os fotobiorreatores em coluna. Este tipo de sistemas são mais adequados para

espécies sensíveis, uma vez que possibilitam o controlo de potenciais contaminações por outros organismos. Devido à maior produtividade de biomassa, os custos de colheita podem ser reduzidos. No entanto, os custos deste tipo de sistema de cultivo são significativamente superiores aos custos dos sistemas abertos (Brennan e Owende, 2010).

Os fotobiorreatores consistem numa série de tubos de plástico ou vidro, onde a luz solar incide e que podem ser alinhados horizontalmente, verticalmente, inclinados ou em hélice. Cada tubo apresenta geralmente um diâmetro igual ou inferior 0,1m. Nestes sistemas, a cultura é recirculada através de uma bomba mecânica ou de um sistema de injeção de ar que permite o arejamento e mistura da cultura (Brennan e Owende, 2010; Chisti, 2007).

4.1.1.2.1 Fotobiorreatores “Flat-Plate”

Os fotobiorreatores “flat-plate” têm suscitado um grande interesse, devido a uma boa superfície de iluminação e à elevada densidade das células microalgais.

Como se pode verificar através da Figura 4.2, são sistemas constituídos por paralelepípedos de material transparente (vidro ou plástico) que permitem a passagem da radiação solar. O ar e o CO₂ são injectados na base, fornecendo a fonte de carbono necessária ao crescimento da biomassa e a turbulência suficiente para que expor a totalidade da biomassa à luz solar (Mata *et al.* 2010).

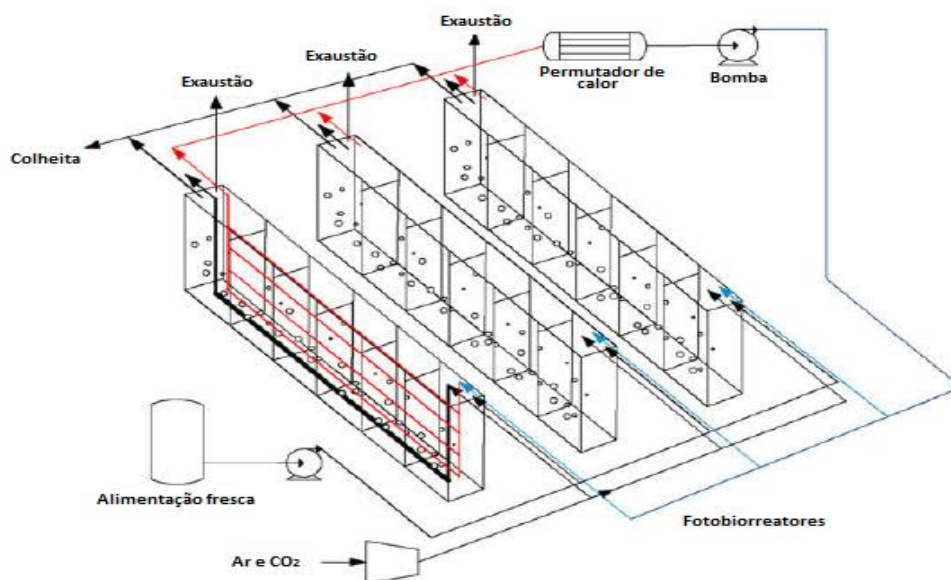


Figura 4.2 - Funcionamento de um fotobiorreator "flat-plate" (adaptado de Jorquera *et al.*, 2010)

Os painéis destes biorreatores são iluminados principalmente de um único lado e têm a vantagem adicional de poderem ser posicionados verticalmente ou num ângulo ótimo para garantir uma melhor eficiência em termos de energia absorvida da radiação solar incidente, o que lhes permite atingir elevadas produtividades de biomassa. Este sistema apresenta limitações como a dificuldade em controlar a temperatura da cultura, o “scale-up” para

instalações industriais devido à altura do biorreator e ao percurso óptico da cultura e a possibilidade de crescimento de biomassa nas paredes do biorreator (Mata *et al.*, 2010).

4.1.1.2.2 Fotobiorreatores Tubulares

Os fotobiorreatores tubulares são sistemas constituídos por uma série de tubos transparentes (coletores solares) feitos de vidro ou plástico, onde a radiação solar incide. Cada tubo apresenta um diâmetro igual ou inferior a 0,1 m, para garantir que toda a cultura fica exposta à radiação solar incidente, assegurando deste modo uma elevada produtividade de biomassa (Chisti, 2007).

Através da Figura 4.3 pode-se observar que a cultura é circulada do desgasificador para os coletores solares, sendo que uma fração da biomassa é colhida e a outra fração é recirculada novamente para o desgasificador. Devido ao facto deste tipo de sistemas apresentar limitações como a possibilidade de crescimento de microalgas nas paredes do biorreator, o sobreaquecimento da cultura, a depleção de CO₂ no meio de cultivo, a acumulação de elevadas concentrações de O₂ e a variação acentuada do pH (Eriksen, 2008), na maioria dos casos é instalado um desgasificador que tem como objetivo a remoção do O₂ e o arrefecimento da cultura (Chisti, 2007; Mata *et al.*, 2010).

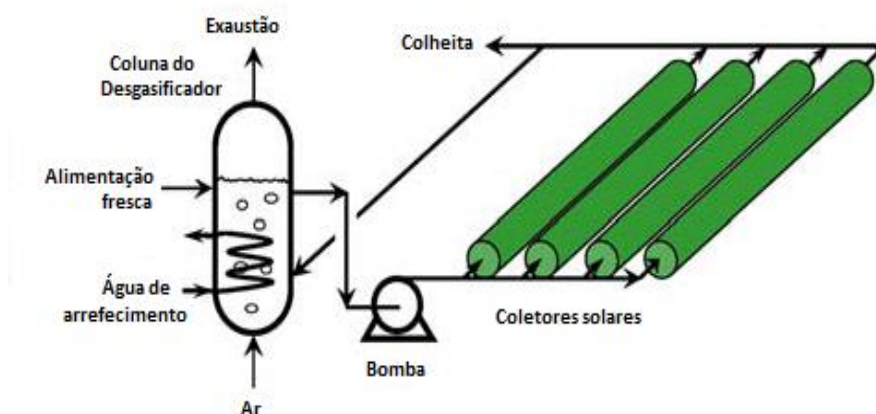


Figura 4.3 - Funcionamento de um fotobiorreator tubular (adaptado de Chisti, 2007)

4.1.1.2.3 Fotobiorreatores em Coluna

Os fotobiorreatores em coluna são sistemas que consistem em colunas dispostas verticalmente, em que a injeção de ar ocorre na base do sistema, garantido assim o arejamento e a mistura da cultura. Estes sistemas são iluminados através de paredes transparentes (Figura 4.4). Devido à sua forma cilíndrica estes sistemas apresentam uma reduzida área de superfície iluminada (Mata *et al.*, 2010).

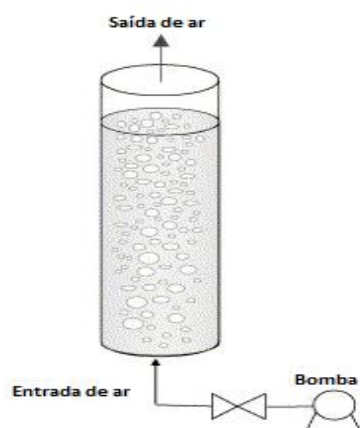


Figura 4.4 - Funcionamento de Fotobiorreator em coluna (adaptado de Krichnavaruk *et al.*, 2005)

No entanto, estes sistemas apresentam a melhor eficiência de mistura, a maior taxa de transferência gás-líquido e o melhor controle das condições de crescimento. Como tal, a cultura sofre de uma menor foto-inibição e foto-oxidação, garantindo um ciclo luz/escuro mais adequado.

4.1.1.2.4 Fermentadores

Estes sistemas são similares aos fotobiorreatores, dado que são sistemas fechados ou semi-fechados. No entanto, no cultivo em fermentadores, dado que esta se realiza em regime heterotrófico, é utilizada uma fonte de carbono orgânico (por exemplo, um açúcar) como fonte de energia e carbono, em vez da luz solar e do CO₂ atmosférico. Nestes sistemas conseguem-se atingir produtividades de biomassa superiores às obtidas num fotobiorreator. No entanto, o custo por unidade de peso é geralmente bastante superior, devido ao custo do fornecimento da fonte orgânica de carbono (Ghasemi *et al.*, 2011).

4.1.2 Vantagens e desvantagens dos bioreatores

A Tabela 4.1 apresenta uma comparação das vantagens e desvantagens dos biorreatores abordados neste trabalho.

Tabela 4.1 - Vantagens e Desvantagens dos bioreatores (adaptado de Brennan e Owende, 2010)

Sistema de produção	Vantagens	Desvantagens
Lagoa "raceway"	Relativamente barato	Baixa produtividade de biomassa
	Fácil limpeza e manutenção	Necessidade de grandes áreas
	Utilização de terrenos não-agrícolas	Limitado a algumas espécies de microalgas
	Baixa necessidade energética	Pobre mistura, luminosidade e utilização de CO ₂
		Perigo de contaminação das culturas

Sistema de produção	Vantagens	Desvantagens
Fotobiorreator tubular	Boa superfície de iluminação	Crescimento de biomassa nas paredes do biorreator
	Adequado para culturas "outdoor"	Necessidade de grandes áreas
	Relativamente barato	Formação de gradientes de pH, O ₂ dissolvido e CO ₂ ao longo dos tubos
Fotobiorreator "flat-plate"	Boa produtividade de biomassa	
	Elevada produtividade de biomassa	Dificuldade de "scale-up"
	Fácil esterilização	Dificuldade de controlo de temperatura
	Baixa acumulação de O ₂	Crescimento de algas nas paredes do biorreator
	Bom controlo das condições de crescimento	
	Boas condições de iluminação	
Fotobiorreator em coluna	Adequado para culturas "outdoor"	
	Compacto	Reduzida superfície de iluminação
	Elevada transferência de massa	Caro comparativamente às lagoas abertas
	Baixo consumo energético	Construção complexa
	Boa turbulência	
	Fácil de esterilizar	
	Baixa foto-inibição e foto-oxidação	

4.1.3 Fornecimento de nutrientes e de carbono

Para crescerem, as microalgas necessitam de uma fonte de água e de nutrientes essenciais, que constituem o meio de cultura.

O desenvolvimento da biomassa microalgal depende da presença de vários macro e micronutrientes. No grupo dos macronutrientes destacam-se elementos como N, P e K e uma fonte de carbono inorgânico (Khoo *et al.*, 2011). No grupo dos micronutrientes destacam-se o ferro (Fe), o cobre (Cu), o zinco (Zn), o cobalto (Co), o manganês (Mn) e o molibdénio (Mo).

As microalgas removem e reciclam nutrientes (como N e P) de AM e AR, e CO₂ dos gases de combustão emitidos por centrais elétricas alimentadas por combustíveis fósseis (Li *et al.*, 2008).

No cultivo de microalgas, o modo pelo qual matérias-primas como a água, nutrientes e luz são fornecidas à cultura influencia as necessidades energéticas e as emissões de GEE (Khoo *et al.*, 2011).

O CO₂ concentrado, idealmente proveniente dos gases de exaustão de centrais elétricas ou de fábricas de produção de amónia (Stephenson *et al.*, 2010; Campbell *et al.*, 2010), pode ser utilizado como fonte de carbono para aumentar a taxa de crescimento da biomassa microalgal, e consequentemente reduzir a pegada de carbono da produção de biodiesel a partir de microalgas (Sudhakar *et al.*, 2012).

Contudo, antes da injeção do CO₂ no sistema de cultivo é necessário efectuar o pré-tratamento dos gases de combustão, devido à elevada temperatura destes gases e à presença de gases considerados prejudiciais para a cultura microalgal, como o SO₂. Lam *et al.* (2012) referem que este pré-tratamento pode ser feito através de um permutador de calor que reduz a temperatura dos gases de combustão e de uma unidade de dessulfuração que remove o SO₂.

No estudo de Borkowski *et al.* (2012), considerou-se que o fornecimento de CO₂ poderia ser feito de duas formas: (a) Injeção de CO₂ após absorção com o solvente monoetanolamina (MEA) e subsequente separação e (b) Injeção de CO₂ diretamente dos gases de combustão para as lagoas. Contudo, como se referiu anteriormente, esta segunda opção pode apresentar problemas para muitas espécies de microalgas. Apenas algumas espécies de microalgas como a *Chlorella sp.*, *Botryococcus braunii* ou a *Scenedesmus sp.* conseguem suportar os teores de CO₂, NO_x, SO_x, poeiras e elementos vestigiais habitualmente presentes no gás de exaustão de uma central elétrica (Campbell *et al.*, 2010).

No que diz respeito às necessidades de macronutrientes, como N, P ou K, estas variam de espécie para espécie (Sander e Murthy, 2010).

As AR podem funcionar como fonte de nutrientes. Estas permitem reduzir os requisitos de nutrientes necessários ao crescimento da biomassa microalgal e ajudar no tratamento das águas residuais urbanas e industriais (Stephenson *et al.*, 2010). No estudo de Sander e Murthy (2010) é assumido que as necessidades de nutrientes e de água no cultivo de biomassa microalgal podem ser totalmente satisfeitas através do uso de efluentes provenientes do tratamento secundário de AR.

A utilização de AR como meio de cultura pode reduzir significativamente a pegada de água (Yang *et al.*, 2011), reduzir a necessidade de N em 94% e eliminar a necessidade de K, magnésio (Mg) e enxofre (S) (Chowdhury *et al.*, 2012). Contudo, de acordo com Chowdhury *et al.* (2012), quando se utilizam AR num sistema de cultivo por lagoa “raceway”, é difícil obterem-se produtividades elevadas de biomassa, dado que as concentrações de nutrientes presentes nas AR tratadas por processos secundários não é geralmente muito elevada e as produtividades das lagoas “raceway” são também inferiores às dos fotobiorreatores.

Lam *et al.* (2012) referem que existem diversos problemas a considerar na utilização de AR para o cultivo de biomassa microalgal: (a) A eventualidade de contaminação por bactérias e fungos pode dizimar uma população inteira de microalgas; (b) Uma composição inconsistente de nutrientes nas AR pode afetar a taxa de crescimento e o teor de lípidos da cultura microalgal; (c) A qualidade das águas descarregadas após o crescimento da cultura deve ser controlada para evitar o crescimento de microalgas em rios e oceanos.

Clarens *et al.* (2010) também investigaram o uso de vários efluentes residuais como potenciais fontes de nutrientes e, em alguns casos, foi verificado que as necessidades de nutrientes das

microalgas poderiam ser completamente satisfeitas. No entanto, Handler *et al.* (2012) referem que a maioria das necessidades de macronutrientes (N, P e K) têm de ser satisfeitas através de fertilizantes químicos.

Nos estudos de Stephenson *et al.* (2010) e Batan *et al.* (2010), os fertilizantes químicos considerados foram o nitrato de amónia e o superfosfato triplo, que constituem as fontes de N e P, respectivamente. No entanto, existem outros fertilizantes químicos que podem satisfazer as necessidades das microalgas em N e P. Ehimen (2010), refere que a amónia (NH₃) e a ureia (CO[NH₂]₂) são fontes de N comuns nos sistemas de cultivo de microalgas. Neste estudo, as necessidades de P são satisfeitas por utilização de superfosfato triplo.

Para facilitar a síntese de biomassa microalgal e maximizar os seus níveis de produtividade, estes fertilizantes químicos devem ser fornecidos de acordo com os requisitos estequiométricos das culturas de microalgas (Shirvani *et al.*, 2011).

Clarens *et al.* (2010) investigaram os impactes do ciclo de vida do cultivo de microalgas em condições de fornecimento estequiométrico de nutrientes e concluíram que os impactes ambientais eram principalmente derivados da necessidade de fornecimento de CO₂ e de fertilizantes químicos. Segundo estes autores, a utilização de CO₂ proveniente de gases de combustão como fonte de carbono e de água residual como fonte de nutrientes poderia resultar numa redução significativa das emissões de GEE e da necessidade de fertilizantes químicos.

4.1.4 Síntese das tecnologias de cultivo dos estudos considerados

A Tabela 4.2 apresenta um resumo que indica as principais características das tecnologias de cultivo (tipo de biorreator utilizado, as fontes de luz, nutrientes e de CO₂) dos estudos considerados no universo dos estudos incluídos na presente revisão bibliográfica sistemática.

Tabela 4.2 - Tecnologias de cultivo consideradas nos estudos incluídos na presente revisão bibliográfica sistemática

Identificação do estudo	Tipo de Biorreator	Fornecimento		
		Luz	Nutrientes	CO ₂
Pardo <i>et al.</i> (2008)	Não reportado	Não reportado	Não reportado	Não reportado
Lardon <i>et al.</i> (2009)	Lagoa "raceway"	Radiação solar	Fertilizantes sintéticos	Gases de combustão de uma central elétrica
Batan <i>et al.</i> (2010)	Lagoa "raceway"; fotobiorreator	Radiação solar	Fertilizantes sintéticos	Gases de combustão de uma central elétrica ou fábrica de amónia
Campbell <i>et al.</i> (2010)	Lagoa "raceway"	Radiação solar	Não reportado	Não reportado
Clarens <i>et al.</i> (2010)	Lagoa "raceway"	Radiação solar	Águas residuais	Não reportado
Ehimen (2010)	Lagoa "raceway"	Radiação solar	Fertilizantes sintéticos	Gases de combustão de uma central elétrica ou fábrica de amónia
Jorquera <i>et al.</i> (2010)	Lagoa "raceway"; fotobiorreatores tubulares; fotobiorreatores "flat-plate"	Radiação solar	Não reportado	Não reportado
Pardo <i>et al.</i> (2010)	Não reportado	Não reportado	Não reportado	Não reportado

Identificação do estudo	Tipo de Biorreator	Fornecimento		
		Luz	Nutrientes	CO ₂
Sander e Murthy (2010)	Lagoa "raceway"	Radiação solar	Água residual	Gases de combustão de uma central elétrica ou fábrica de amónia
Stephenson <i>et al.</i> (2010)	Lagoa "raceway" e fotobiorreator tubular	Radiação solar	Fertilizantes sintéticos	Gases de combustão de uma central elétrica ou fábrica de amónia
Clarens <i>et al.</i> (2011)	Lagoa aberta	Radiação solar	Fertilizantes sintéticos; Águas residuais	Sintético (comercial); Gases de combustão de uma central elétrica ou fábrica de amónia
Dufour <i>et al.</i> (2011)	Lagoa "raceway"; fotobiorreatores tubulares; fotobiorreatores "flat-plate"	Radiação solar	Não reportado	Não reportado
Hou <i>et al.</i> (2011)	Não reportado	Não reportado	Fertilizantes sintéticos	Não reportado
Khoo <i>et al.</i> (2011)	Lagoa "raceway"; fotobiorreator	Radiação solar	Não reportado	Gases de combustão de uma central elétrica
Shirvani <i>et al.</i> (2011)	Lagoa "raceway"	Radiação solar	Fertilizantes sintéticos	Gases de combustão de uma central elétrica ou fábrica de amónia

Identificação do estudo	Tipo de Biorreator	Fornecimento		
		Luz	Nutrientes	CO ₂
Soratana <i>et al.</i> (2011)	Lagoa "raceway"	Radiação solar	Fertilizantes sintéticos; Águas residuais	Gases de combustão de uma central elétrica ou fábrica de amónia
Yang <i>et al.</i> (2011)	Lagoa "raceway"	Radiação solar	Água residual ou marinha	Não reportado
Zimmerman <i>et al.</i> (2011)	Lagoas "raceway"; fotobiorreatores em coluna; fotobiorreatores tubulares; fotobiorreatores "flat-plate"	Radiação solar	Fertilizantes sintéticos	Gases de combustão de uma central elétrica ou fábrica de amónia
Borkowski <i>et al.</i> (2012)	Lagoa aberta	Radiação solar	Fertilizantes sintéticos	Gases de combustão de uma central elétrica ou fábrica de amónia
Brunet <i>et al.</i> (2012)	Não reportado	Não reportado	Não reportado	Não reportado
Chowdhury <i>et al.</i> (2012)	Lagoa aberta	Radiação solar	Fertilizantes sintéticos	Sintético (comercial)
Frank <i>et al.</i> (2012)	Lagoa aberta	Radiação solar	Não referido	Não referido
Handler <i>et al.</i> (2012)	Não aplicável (Estudo comparativo de diversos ACV publicados sobre o biodiesel microalgal)			

Identificação do estudo	Tipo de Biorreator	Fornecimento		
		Luz	Nutrientes	CO ₂
Itoiz <i>et al.</i> (2012)	Fotobiorreatores em coluna	Artificial (condição "indoor") e Radiação solar (condição "outdoor")	Fertilizantes sintéticos	Sintético (comercial)
Lam <i>et al.</i> (2012)	Não aplicável (Estudo de revisão bibliográfica de ACV publicados em vários estudos)			
Menetrez (2012)	Não aplicável (Estudo de revisão bibliográfica de ACV publicados em vários estudos)			
O'Connell <i>et al.</i> (2012)	Não reportado	Não reportado	Não reportado	Não reportado
Resurreccion <i>et al.</i> (2012)	Lagoa "raceway"; fotobiorreator tubular	Radiação solar	Águas residuais	Sintético (comercial)
Shirvani (2012)	Lagoa aberta	Radiação solar	Não reportado	Não reportado
Slade e Bauen (2012)	Não aplicável (Estudo de revisão bibliográfica de ACV publicados em vários estudos)			
Soratana <i>et al.</i> (2012)	Fotobiorreator	Radiação solar	Fertilizantes sintéticos; Águas residuais	Sintético (comercial); Gases de combustão de uma central elétrica

Identificação do estudo	Tipo de Biorreator	Fornecimento		
		Luz	Nutrientes	CO ₂
Sudhakar <i>et al.</i> (2012)	Lagoa "raceway"	Radiação solar	Não reportado	Não reportado
Vasudevan <i>et al.</i> (2012)	Lagoa "raceway"	Radiação solar	Não reportado	Gases de combustão de uma central elétrica ou fábrica de amónia
Wilbul <i>et al.</i> (2012)	Não reportado	Não reportado	Não reportado	Não reportado
Yanfen <i>et al.</i> (2012)	Lagoa "raceway"	Radiação solar	Fertilizantes sintéticos	Gases de combustão de uma central elétrica ou fábrica de amónia

Pela análise da Tabela 4.2, verificou-se que 18 estudos (51,4% do total de estudos) utilizam uma produção singular (1 único biorreator), 7 estudos (20,0% do total de estudos) apresentam produção integrada (2 ou mais biorreatores). Nos estudos em que foi utilizado um único biorreator, 16 (45,7%) biorreatores são lagoas “raceway” e 2 (5,7%) são fotobiorreatores.

Quanto às fontes de luz, verificou-se que 24 estudos (68,6% do total de estudos) utilizam luz solar, 1 estudo (2,9% do total de estudos) utilizam luz artificial e 10 estudos (28,6% do total de estudos) não referem a fonte de luz.

Relativamente às fontes de nutrientes, verificou-se que 11 estudos (31,4% do total de estudos) utilizam fertilizantes sintéticos, 5 estudos (14,3% do total de estudos) utilizam águas residuais, 2 estudos (5,7% do total de estudos) utilizam fertilizantes sintéticos e águas residuais, e 17 estudos (48,6% do total de estudos) não referem a fonte de nutrientes.

Para a fonte de CO₂, verificou-se que 12 estudos (34,3% do total de estudos) utilizam os gases de combustão provenientes de uma central elétrica ou fábrica de amónia, 4 estudos (11,4% do total de estudos) utilizam CO₂ sintético (comercial), 2 estudos (5,7% do total de estudos) utilizam os gases de combustão provenientes de uma central elétrica ou fábrica de amónia e CO₂ sintético (comercial), e 17 estudos (48,6% do total de estudos) não referem a fonte de CO₂.

4.2 Colheita e secagem da biomassa microalgal

4.2.1 Tecnologias de colheita e secagem

De acordo com Lardon *et al.* (2009), o processo de colheita tem sido apontada como um dos principais problemas no cultivo de biomassa microalgal, devido ao reduzido diâmetro deste tipo de biomassa (2 a 20 µm) e à sua dispersão no meio líquido, o que requer a utilização de tecnologias dispendiosas e com elevado consumo de energia.

O processo de colheita, ou seja a recolha das células algais da cultura em suspensão, é caracterizado pelo teor final de sólidos e pela taxa de recuperação. O teor final de sólidos é a relação mássica entre a biomassa microalgal e a água após a colheita, enquanto que a taxa de recuperação se refere à razão entre a biomassa colhida e a biomassa residual após colheita.

Também a secagem, que é um processo de desidratação, é caracterizada pelo teor final de sólidos e pela taxa de recuperação.

De um modo geral, no processo de secagem o teor final de sólidos da biomassa recolhida facilmente excede 90% (m/m), enquanto a taxa de recuperação pode atingir 95% (m/m) (Yang *et al.*, 2011).

Existem várias tecnologias para a recolha da biomassa microalgal. Atualmente, as principais são a centrifugação, a floculação por alteração do pH do meio, a filtração, a coagulação-floculação por adição de reagentes químicos e a flotação (Khoo *et al.*, 2011).

A centrifugação é um processo eficiente, mas demasiado caro para fins de produção energética, quer pelo custo dos equipamentos, quer pelo consumo energético que este processo envolve.

A floculação por ajuste do pH do meio ou a coagulação-floculação por adição de floclulantes sintéticos ou biológicos são duas tecnologias muito utilizadas na colheita da biomassa microalgal. Sob o ponto de vista energético apresentam um consumo inferior ao que se encontra associado à centrifugação, mas tem associados custos relativamente elevados de reagentes químicos (Lardon *et al.*, 2009).

A filtração constitui outra opção tecnicamente viável para a colheita das células microalgais. No estudo de Sander e Murthy (2010), após as microalgas atingirem a concentração adequada para colheita, são separadas da água residual por um de dois processos: (a) filtradas através de um filtro de prensas ou (b) centrifugadas numa centrifugadora de separação com prato de auto-limpeza seguida de secagem num secador a gás natural. Soratana *et al.* (2012) referem a utilização de filtros de bandas e microcrivos na separação da biomassa microalgal. Na maioria dos trabalhos considerados nesta revisão bibliográfica, o processo de filtração surge sempre associado a processos como a floculação e/ou a centrifugação (Vasudevan *et al.*, 2012; Borkowski *et al.*, 2012; Soratana *et al.*, 2012; Sander e Murthy, 2010).

No estudo de Khoo *et al.* (2011), a colheita é realizada através de um processo de coagulação-floculação assistido por injeção de ar. A mistura do coagulante ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) com a cultura é feita no interior de uma câmara de colheita através de injeção de ar, durante um período de 2 minutos. Após a deposição da biomassa no sistema de sedimentação, a camada superficial de água necessita de ser removida e tratada, sendo a biomassa separada e desidratada por centrifugação, até atingir um teor pretendido de sólidos.

De acordo com Zimmerman *et al.* (2011), a floculação e a sedimentação constituem outras das opções de colheita onde apenas se verifica a necessidade de energia durante o período de mistura das células microalgais com o coagulante. A forma como a biomassa microalgal responde a determinados floclulantes varia significativamente de espécie para espécie. Algumas espécies começam a agregar e sedimentam apenas com o aumento de pH do meio, que pode ser controlado através da adição de cal.

No estudo de Yanfen *et al.* (2011), a pasta microalgal seria inicialmente enviada para as lagoas de sedimentação para aumentar a sua concentração até cerca de $42,5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. O floclulante, sulfato de alumínio ($\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3$), seria aplicado a uma taxa de aproximadamente $0,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. É importante realçar que a eficácia do floclulante e a sua dosagem variam significativamente entre

espécies microalgais (Zimmerman *et al.*, 2011). O líquido com o floculante e as restantes microalgas seria bombeado de volta para as instalações de cultivo, enquanto a pasta microalgal seria bombeada para a centrífugadora (consumo energético de 720 kJ/m³). Após a centrifugação, a densidade da pasta microalgal seria de 220 kg.m⁻³.

O sulfato de alumínio tem sido o floculante mais utilizado em estudos de produção de biomassa microalgal para biocombustíveis e, como tal, é o agente químico de floculação mais utilizado nos estudos de ACV destes biocombustíveis (Stephenson *et al.*, 2010; Yanfen *et al.*, 2012; O'Connell *et al.*, 2010).

No entanto, Zimmerman *et al.* (2011) referem a existência de outros coagulantes promissores, como a quitosana, que é produzida a partir de resíduos da pesca de crustáceos, sendo considerada um coagulante renovável.

Campbell *et al.* (2010) consideraram um processo de colheita em que inicialmente é aplicado um floculante químico para concentrar a biomassa microalgal. Esta biomassa vai posteriormente alimentar um sistema de flotação por ar dissolvido (FAD), onde se obtém uma maior concentração de sólidos. Esta biomassa mais concentrada é depois aquecida e enviada para centrifugação.

Nos estudos de Itoiz *et al.* (2010) e Dufour *et al.* (2011), a colheita de microalgas é considerada como sendo exclusivamente realizada através do processo de centrifugação. No caso do trabalho de Dufour *et al.* (2011), é aplicado um processo de secagem da biomassa microalgal à temperatura ambiente (secagem por radiação solar) após a colheita. A perspetiva destes dois trabalhos é otimista dado que considera apenas a necessidade de um processo de separação da biomassa microalgal, mas não parece ser realista, uma vez que a centrifugação apresenta uma eficiência reduzida na recuperação dos sólidos quando não é antecedida por uma tecnologia de concentração desses sólidos (Sander e Murthy, 2010).

Lam *et al.* (2012) referem que a secagem solar é atualmente considerada o método ideal para secar a biomassa microalgal húmida, dado que não apresenta emissões de CO₂ e não necessita de entradas energéticas. Parece ser uma tecnologia interessante sob o ponto de vista económico e ambiental. Contudo, tem certamente limitações geográficas e sazonais, porquanto será muito difícil aplicar esta tecnologia em países ou em alturas do ano com radiação solar reduzida e com temperaturas médias diárias também reduzidas.

4.2.2 Síntese das tecnologias de colheita e secagem dos estudos considerados

A Tabela 4.3 apresenta um resumo das tecnologias de colheita e secagem considerados no universo dos estudos incluídos na presente revisão bibliográfica sistemática.

Tabela 4.3 - Tecnologias de colheita e secagem consideradas nos estudos incluídos na presente revisão bibliográfica sistemática

Identificação do estudo	Processos utilizados
Pardo <i>et al.</i> (2008)	Não reportado
Lardon <i>et al.</i> (2009)	Floculação através de ajuste do pH e da adição de floculante sintéticos ou biológicos
Batan <i>et al.</i> (2010)	Filtração e Centrifugação
Campbell <i>et al.</i> (2010)	Floculante químico, Flotação por ar dissolvido e Centrifugação
Clarens <i>et al.</i> (2010)	Floculação e Centrifugação
Ehimen (2010)	Não reportado
Jorquera <i>et al.</i> (2010)	Não reportado
Pardo <i>et al.</i> (2010)	Não reportado
Sander e Murthy (2010)	Filtro de prensas ou Centrifugação com prato de auto-limpeza e secagem em secador alimentado a gás natural
Stephenson <i>et al.</i> (2010)	Floculação com $Al_2(SO_4)_3$ e Centrifugação
Clarens <i>et al.</i> (2011)	Não reportado
Dufour <i>et al.</i> (2011)	Centrifugação
Hou <i>et al.</i> (2011)	Floculação
Khoo <i>et al.</i> (2011)	Coagulação-Floculação assistida por injeção de ar
Shirvani <i>et al.</i> (2011)	Floculação e Secagem
Soratana <i>et al.</i> (2011)	Não reportado
Yang <i>et al.</i> (2011)	Não reportado
Zimmerman <i>et al.</i> (2011)	Não reportado
Borkowski <i>et al.</i> (2012)	Floculação com $Al_2(SO_4)_3$ e Filtração por filtro de prensas
Brunet <i>et al.</i> (2012)	Não reportado
Chowdhury <i>et al.</i> (2012)	Não reportado
Frank <i>et al.</i> (2012)	Flotação e Centrifugação com ar dissolvido
Handler <i>et al.</i> (2012)	Não aplicável (estudo de revisão)
Itoiz <i>et al.</i> (2012)	Centrifugação
Lam <i>et al.</i> (2012)	Não aplicável (estudo de revisão)
Menetrez (2012)	Não aplicável (estudo de revisão)
O'Connel <i>et al.</i> (2012)	Floculação com $Al_2(SO_4)_3$ e secagem por aspersão de ar
Resurreccion <i>et al.</i> (2012)	Não reportado
Shirvani (2012)	Não reportado
Slade e Bauen (2012)	Não aplicável (estudo de revisão)
Soratana <i>et al.</i> (2012)	Floculação com $Al_2(SO_4)_3$, Filtração por filtro de bandas e microcrivo, e secagem com combustível fóssil (ou secagem solar)
Sudhakar <i>et al.</i> (2012)	Não reportado
Vasudevan <i>et al.</i> (2012)	Flotação com injeção de ar dissolvido, separação por Centrifugação e Filtração por filtro de bandas
Wibul <i>et al.</i> (2012)	Centrifugação
Yanfen <i>et al.</i> (2012)	Sedimentação, Floculação com $Al_2(SO_4)_3$ e Centrifugação

Através da análise da Tabela 4.3 verificou-se que 17 estudos (48,6% do total de estudos) não reportam a tecnologia de colheita, 14 estudos (40,0% do total de estudos) apresentam um método de colheita efetuado por mais de 1 processo, e que 4 estudos (11,4% do total de estudos) apresentam um método de colheita efetuado por 1 único processo. Os processos de

centrifugação e floculação-coagulação foram destacadamente os mais utilizados, enquanto os processos de filtração, de flotação e de sedimentação são os menos utilizados.

4.3 Extração de óleo

4.3.1 Tecnologias de extração de óleo

A extração do óleo a partir da biomassa microalgal é assunto de muita discussão e não é claro qual das tecnologias atualmente existentes é a mais eficiente. A extração de lípidos pode ser efetuada através de tecnologias como a extração mecânica, a extração por solventes e a extração por fluido supercrítico (Brennan e Owende., 2010; Chisti, 2007).

Lam *et al.* (2012) referem que a utilização de solventes químicos, como o hexano, o metanol e o clorofórmio, é mais eficiente na extração de lípidos a partir de microalgas comparativamente à prensagem mecânica, principalmente pelo facto de os solventes químicos apresentarem elevada seletividade relativamente aos lípidos microalgais. Assim, até mesmo os lípidos internos podem ser extraídos através de difusão pela parede celular da biomassa microalgal.

Pardo *et al.* (2008) analisaram métodos de extração de óleo por diferentes solventes, para estimar a perda de exergia e os seus impactes ambientais. Os métodos avaliados foram a extração por metanol/clorofórmio, etanol/hexano e por hexano. O perfil ambiental obtido neste estudo mostrou que a extração de óleo por hexano apresentava os maiores impactes devido à razão biomassa/solvente utilizada. Contudo, do ponto de vista energético, esta via apresenta a maior eficiência exergética, devido à ausência de correntes residuais nesta via. Se as correntes de sólidos para os três métodos de extração avaliados fossem consideradas como um co-produto do processo, a eficiência exergética iria aumentar e os impactes ambientais diminuiriam.

No estudo de Lardon *et al.* (2009) foram estudadas duas opções de extração de óleo: (a) Extração seca, que consiste na extração de óleo da biomassa algal seca recorrendo à aplicação de um solvente, neste caso o hexano; (b) Extração húmida, em que o óleo é extraído diretamente da biomassa algal húmida. Foi demonstrado neste trabalho que qualquer melhoria no processo de extração de óleo teria um impacto direto na sustentabilidade na produção de biodiesel. De facto, 90% do consumo de energia do processo é dedicado à extração de lípidos (70% quando considerada a extração húmida). A extração seca só seria possível com um método alternativo para a secagem da biomassa algal. A secagem solar é regularmente citada, mas a sua viabilidade prática nunca foi demonstrada, além da estabilidade dos lípidos durante a secagem solar também ser questionável. A extração húmida parece promissora, contudo os dados utilizados para estimar os impactes e caudais mássicos da extração húmida são questionáveis.

Além dos métodos referidos por Lardon *et al.* (2009), Vasudevan *et al.* (2012) apresentaram mais um método de recuperação do óleo, a secreção. Segundo Vasudevan *et al.* (2012),

ambos os métodos de secreção e extração húmida foram testados unicamente à escala laboratorial, encontrando-se num estado inicial de desenvolvimento, pelo que os resultados da sua eficiência requerem ainda a validação a uma escala superior.

Vasudevan *et al.* (2012) agruparam as opções de recuperação de óleo em duas classes: acumulação (ou armazenamento) e secreção. Nos casos de acumulação, o óleo acumulado e armazenado nas células microalgais é extraído da biomassa que é colhida nas lagoas. A extração seca e húmida são incluídas nesta classe. Nos casos de secreção, as microalgas segregam óleos que são recuperados das lagoas.

Lardon *et al.* (2009) referem ainda que a extração do óleo de microalgas deverá ser similar à extração do óleo de soja quando o teor de sólidos for aproximadamente 90%, uma vez que a soja apresenta um teor de sólidos nesta ordem de grandeza. Portanto, previamente ao processo de extração do óleo, estes autores consideraram que a biomassa microalgal deverá ser seca até atingir um teor de sólidos de 90%, para posterior processamento num moinho de extração de óleo. Os óleos devem depois ser separados da biomassa através de circulação de um solvente em contra-corrente. Estes autores consideraram o hexano como sendo o mais adequado. A razão hexano/biomassa considerada foi de 2 g de hexano para cada 1 kg de biomassa microalgal seca.

No sistema apresentado por Khoo *et al.* (2011) foi considerada a extração de óleo a partir de biomassa seca com um teor de óleo de 25% (m/m). Os solventes utilizados para a extração do óleo foram o hexano e o metanol (razão mássica de 3:1). Neste processo considerou-se a utilização de um homogeneizador para misturar a biomassa seca e os solventes. É ainda referido que, em termos de utilização de biomassa seca para a extração de lípidos, seria necessária uma razão biomassa/solvente de 20:1.

No trabalho de Yanfen *et al.* (2011) também foi considerada a extração de óleo por hexano. Neste sistema, a corrente de solvente com o óleo dissolvido seria depois enviada para uma coluna de separação. O óleo microalgal refinado seria recolhido no fundo da coluna de separação e os requisitos caloríficos totais seriam de $1,88 \text{ MJ.t}^{-1}$ de biodiesel. Neste processo, o consumo de hexano seria bastante reduzido dado que cerca de 99,5% seria recuperado no topo da coluna de separação, diminuindo significativamente os impactes ambientais associados à utilização de hexano como solvente.

No estudo de Batan *et al.* (2010) é indicada a utilização de uma mistura de hexano e etanol numa proporção de 9:1 (m/m). Esta mistura deveria permitir recuperar aproximadamente 90% dos lípidos contidos nas microalgas. São utilizados sistemas de evaporação-condensação para recuperação do solvente e separação do óleo.

Segundo Lam *et al.* (2012), a desvantagem do método de extração por solvente é a elevada toxicidade dos solventes químicos, o que constitui um problema para a saúde humana e para a

toxicidade ambiental. Além disso, a maioria dos solventes químicos derivam de combustíveis fósseis e consequentemente podem levar a uma prática insustentável se não ocorrer a reciclagem do solvente para uso subsequente.

A extração de óleos com utilização de CO₂ supercrítico é uma das opções consideradas por Zimmerman *et al.* (2011). Comparativamente ao método de extração de óleo por solvente, este método não apresenta a vantagem da seleção específica dos lípidos mais relevantes para a produção de biodiesel e apresenta elevado consumo de energia fóssil, porém evita o uso de solventes orgânicos.

4.3.2 Síntese das tecnologias de extração de óleo dos estudos considerados

A Tabela 4.4 apresenta um resumo das tecnologias de extração de óleo consideradas no universo dos estudos incluídos na presente revisão bibliográfica sistemática.

Tabela 4.4 - Tecnologias de extração de óleo consideradas nos estudos incluídos na presente revisão bibliográfica sistemática

Identificação do estudo	Processos utilizados
Pardo <i>et al.</i> (2008)	Extração por solvente (metanol/clorofórmio, etanol/hexano e hexano)
Lardon <i>et al.</i> (2009)	Extração do óleo da matéria algal seca por hexano (Extração Seca) e extração direta de óleo da matéria algal húmida (Extração Húmida)
Batan <i>et al.</i> (2010)	Extração de óleo efetuada através do uso de hexano como solvente
Campbell <i>et al.</i> (2010)	Extração de óleo efetuada através do uso de hexano como solvente
Clarens <i>et al.</i> (2010)	Não reportado
Ehimen (2010)	Extração de óleo por solvente
Jorquera <i>et al.</i> (2010)	Extração de óleo efetuada através do uso de hexano como solvente
Pardo <i>et al.</i> (2010)	Não reportado
Sander e Murthy (2010)	Extração de óleo efetuada através do uso de hexano como solvente
Stephenson <i>et al.</i> (2010)	Extração de óleo efetuada através do uso de hexano como solvente
Clarens <i>et al.</i> (2011)	Não reportado
Dufour <i>et al.</i> (2011)	Extração de óleo efetuada através do uso de hexano como solvente
Hou <i>et al.</i> (2011)	Extração de óleo efetuada através do uso de hexano como solvente
Khoo <i>et al.</i> (2011)	Extração de óleo efetuada através do uso de hexano como solvente
Shirvani <i>et al.</i> (2011)	Não reportado
Soratana <i>et al.</i> (2011)	Não reportado
Yang <i>et al.</i> (2011)	Extração de óleo efetuada através do uso de hexano como solvente
Zimmerman <i>et al.</i> (2011)	2 Opções: (a) extração de óleo utilizando como solvente o hexano; (b) extração de óleo utilizando CO ₂ supercrítico
Borkowski <i>et al.</i> (2012)	Extração de óleo efetuada através do uso de hexano como solvente
Brunet <i>et al.</i> (2012)	Não reportado

Identificação do estudo	Processos utilizados
Chowdhury <i>et al.</i> (2012)	Extração de óleo efetuada através do uso de hexano como solvente
Frank <i>et al.</i> (2012)	Extração húmida através do uso de hexano como solvente
Handler <i>et al.</i> (2012)	Não aplicável (estudo de revisão)
Itoiz <i>et al.</i> (2012)	Não reportado
Lam <i>et al.</i> (2012)	Não aplicável (estudo de revisão)
Menetrez (2012)	Não aplicável (estudo de revisão)
O'Connel <i>et al.</i> (2012)	Extração de óleo efetuada através do uso de hexano como solvente
Resurreccion <i>et al.</i> (2012)	Não reportado
Shirvani (2012)	Não reportado
Slade e Bauern (2012)	Não aplicável (estudo de revisão)
Soratana <i>et al.</i> (2012)	Extração de óleo efetuada através do uso de hexano como solvente
Sudhakar <i>et al.</i> (2012)	Não reportado
Vasudevan <i>et al.</i> (2012)	Extração Seca, Extração Húmida e Secreção
Wibul <i>et al.</i> (2012)	Extração de óleo efetuada através do uso de hexano como solvente
Yanfen <i>et al.</i> (2012)	Extração de óleo efetuada através do uso de hexano como solvente

Pela análise da Tabela 4.4 verifica-se que no universo dos trabalhos considerados, 14 estudos (40,0% do total) não reportaram a tecnologia de extração de óleo e que 21 estudos (60,0% do total de estudos) identificaram o método de extração de óleo.

O método de extração de óleos mais frequentemente considerado foi a extração através do uso de hexano como solvente e o menos considerado foi o método de extração de óleo por utilização de CO₂ supercrítico. Pardo *et al.* (2008) analisaram ainda a utilização de misturas de solventes, nomeadamente metanol/clorofórmio, etanol/hexano e hexano. Vasudevan *et al.* (2012) foi o único estudo que considera o método de secreção de óleo.

4.4 Produção de biodiesel

4.4.1 Tecnologias de conversão de óleo em biodiesel

De uma forma geral, o biodiesel é produzido através da reação dos lípidos com um álcool (habitualmente metanol) e um catalisador básico (usualmente o hidróxido de sódio, NaOH, 85% (m/m)) seguindo-se um processo de aquecimento até aproximadamente 70°C durante várias horas num processo chamado transesterificação. Este processo liga o metanol aos lípidos produzindo ésteres monoalquílicos (Menetrez, 2012). Na maioria das vezes, o processo de transesterificação ocorre através de catálise básica e metanólise química, podendo atingir um rendimento superior a 96% (Yang *et al.*, 2012).

O metanol, o catalisador (por exemplo, o hidróxido de sódio) e o neutralizador (por exemplo, ácido clorídrico, HCl) são consumidos proporcionalmente à quantidade de biodiesel produzida (Batan *et al.*, 2010).

O uso de um catalisador básico homogêneo e metanol para a transesterificação de lípidos microalgais em biodiesel é a tecnologia actualmente mais utilizada à escala comercial. É necessário um maior desenvolvimento para minimizar a dependência do metanol durante a transesterificação, uma vez que o metanol geralmente deriva de combustíveis fósseis (Lam *et al.*, 2012). O metanol é um composto tóxico, que quando atinge o ponto de ignição arde invisivelmente. Pode ser absorvido através da pele, causando toxicidade ao nível do cérebro e tecidos oculares. A utilização de bioetanol como substituto do metanol permite que o biodiesel seja totalmente produzido a partir de fontes renováveis, além de apresentar vantagens nas emissões dos veículos e no controlo do crescimento microbiano nos recipientes de armazenamento (Borkowski *et al.*, 2012).

O armazenamento de compostos orgânicos, como o biodiesel, pode ser problemático dado que estes compostos são susceptíveis de suportarem crescimento microbiano quando apresentam água. O uso de bioetanol pode permitir controlar mais facilmente o aparecimento de microrganismos nos recipientes de armazenamento e tornar a produção de biodiesel inteiramente dependente de recursos renováveis. No entanto, embora o bioetanol apresente diversas vantagens relativamente ao metanol na produção de biodiesel, não tem sido estudado tão extensivamente como o metanol (Borkowski *et al.*, 2012).

No estudo de Pardo *et al.* (2010), a produção de biodiesel baseou-se na reacção de transesterificação do óleo microalgal com metanol na presença de um catalisador básico (Figura 4.5). Neste estudo optou-se por uma transesterificação de catálise básica porque é mais rápida e apresenta menos problemas de corrosão relativamente à alternativa da catálise ácida.

O catalisador seleccionado foi o NaOH. O álcool utilizado na reacção de transesterificação foi o metanol, devido à sua elevada reactividade e baixo custo. O metanol foi utilizado em excesso, numa proporção molar de 6:1, para favorecer a formação dos produtos.

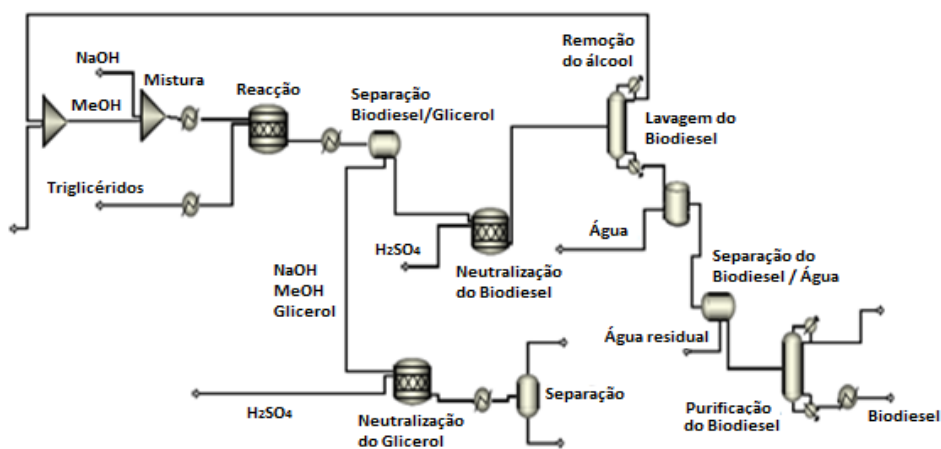


Figura 4.5 - Diagrama de fluxos do processo de produção de biodiesel a partir de microalgas (adaptado de Pardo *et al.*, 2010)

Primeiro, o metanol e o NaOH são misturados dentro de um tanque para dissolver o catalisador. Em seguida, a mistura é pré-aquecida até aos 60°C, de modo a evitar a formação de vapores de metano. De modo a obter-se biodiesel a partir do óleo microalgal, a reação de transesterificação ocorre num reator de agitação contínua. Neste reator, 97,7% dos lípidos que nele são introduzidos são transformados em biodiesel e glicerol. Para a remoção da fase rica em glicerol é utilizado um decantador. Ambas as fases ricas do biodiesel e do glicerol contêm restos do catalisador básico que são removidos com um ácido forte. Neste caso específico, Pardo *et al.* (2010) consideraram o ácido sulfúrico (H₂SO₄) como neutralizador ácido para evitar a formação de sabão. Após a remoção do glicerol e do metanol, o biodiesel é enviado para a fase de lavagem para remover as impurezas. A água é separada do biodiesel através de um decantador. A AR obtida é enviada para o processo de tratamento de AR, de modo a reduzir os impactes ambientais e poder ser reutilizada posteriormente no processo. Finalmente, o biodiesel é enviado para uma torre de destilação para remoção do teor residual de água.

Ehimen (2010) assume um processo de transesterificação catalisado por um ácido. Como a reação de transesterificação catalisada por um ácido é mais lenta do que a reação de transesterificação catalisada por uma base, as entradas de energia para a fase de conversão de óleo serão mais elevadas. As entradas de energia fóssil para o processo de produção de biodiesel baseiam-se principalmente no consumo de eletricidade e vapor (calor).

De acordo com Zimmerman *et al.* (2011), a transesterificação direta através da utilização de metanol supercrítico é um processo energeticamente intensivo, mas a sua aplicação à biomassa microalgal húmida poupa uma quantidade substancial de energia. O facto de evitar a fase de secagem e combinar as fases de extração e conversão de óleo pode representar uma vantagem significativa na produção de biodiesel. Este método é também um processo mais seletivo e mais limpo comparativamente aos métodos convencionais produzindo menos resíduos. A elevada eficiência (~98%) do método combinado de extração e esterificação com utilização de metanol supercrítico também diminui a quantidade de biomassa microalgal que necessita de ser cultivada, originando reduções no consumo de energia, água e nutrientes ao longo do sistema. Como este método dispensa o uso de um catalisador ou o pré-tratamento da biomassa celular, permite uma redução significativa de entradas energéticas no sistema.

Zimmerman *et al.* (2011) também referem que esta tecnologia ainda não é utilizada a nível industrial devido à existência de impactes energéticos relativamente elevados associados à bombagem necessária para atingir pressões supercríticas, à elevada temperatura da reacção ($\pm 250^{\circ}\text{C}$), e à recuperação do metanol.

Yang *et al.* (2012) estimam que para processos de extração e transesterificação similares aos que são descritos por Lardon *et al.* (2009) são necessários 2 a 10 litros de água para cada litro de biodiesel produzido. Pardo *et al.* (2010) indicam que no processo de transesterificação a maior percentagem de emissões é causada primariamente na produção de metanol e na produção de vapor.

Borkowski *et al.* (2012) estabelecem uma comparação entre os métodos utilizados na produção de “green diesel” e biodiesel, nomeadamente o hidrotratamento e a transesterificação. De acordo com estes autores, o processo de conversão em biodiesel consome mais energia do que o processo de hidrotratamento. Só o processo de transesterificação consome 0,1933 MJ.MJ⁻¹ biodiesel, o equivalente a 3,6% do consumo total de energia fóssil, e emite 2,32 g CO₂-eq.MJ⁻¹ biodiesel. As emissões do processo de transesterificação são dominadas pela produção de metanol (49% ou 0,095 MJ.MJ⁻¹ biodiesel) e pelo uso de gás natural (32% ou 0,06 MJ.MJ⁻¹ biodiesel). O processo de hidrotratamento requer menos de metade da energia necessária para o processo de transesterificação e o consumo de energia global do ciclo de vida e as emissões de GEE são praticamente iguais para o “green diesel” e para o biodiesel microalgal.

4.4.2 Síntese das tecnologias de conversão de óleo em biodiesel dos estudos considerados na presente revisão bibliográfica sistemática

A Tabela 4.5 apresenta um resumo das tecnologias de conversão de óleo em biodiesel considerados no universo dos estudos incluídos na presente revisão bibliográfica sistemática.

Tabela 4.5 - Tecnologias de conversão de óleo em biodiesel consideradas nos estudos incluídos na presente revisão bibliográfica sistemática

Identificação do estudo	Processos utilizados
Pardo <i>et al.</i> (2008)	Não reportado
Lardon <i>et al.</i> (2009)	Não reportado
Batan <i>et al.</i> (2010)	Transesterificação com catálise básica e utilização de metanol
Campbell <i>et al.</i> (2010)	Transesterificação com catálise básica e utilização de metanol
Clarens <i>et al.</i> (2010)	Não reportado
Ehimen (2010)	Transesterificação com catálise ácida
Jorquera <i>et al.</i> (2010)	Não reportado
Pardo <i>et al.</i> (2010)	Transesterificação com catálise básica e utilização de metanol
Sander e Murthy (2010)	Transesterificação com catálise básica e utilização de metanol
Stephenson <i>et al.</i> (2010)	Transesterificação com catálise básica e utilização de metanol
Clarens <i>et al.</i> (2011)	Não reportado
Dufour <i>et al.</i> (2011)	Não reportado
Hou <i>et al.</i> (2011)	Transesterificação com catálise básica e utilização de metanol
Khoo <i>et al.</i> (2011)	Transesterificação com catálise básica e utilização de metanol
Shirvani <i>et al.</i> (2011)	Não reportado
Soratana <i>et al.</i> (2011)	Não reportado
Yang <i>et al.</i> (2011)	Não reportado
Zimmerman <i>et al.</i> (2011)	Transesterificação com catálise básica e utilização de metanol; Transesterificação direta através da utilização de metanol supercrítico
Borkowski <i>et al.</i> (2012)	Transesterificação com catálise básica e utilização de metanol
Brunet <i>et al.</i> (2012)	Transesterificação com catálise ácida
Chowdhury <i>et al.</i> (2012)	Transesterificação com catálise básica e utilização de metanol
Frank <i>et al.</i> (2012)	Não reportado
Handler <i>et al.</i> (2012)	Não aplicável (estudo de revisão)

Identificação do estudo	Processos utilizados
Itoiz <i>et al.</i> (2012)	Não reportado
Lam <i>et al.</i> (2012)	Não aplicável (estudo de revisão)
Menetrez (2012)	Não aplicável (estudo de revisão)
O'Connel <i>et al.</i> (2012)	Transesterificação com catálise básica e utilização de metanol
Resurreccion <i>et al.</i> (2012)	Não reportado
Shirvani (2012)	Não reportado
Slade e Bauen (2012)	Não aplicável (estudo de revisão)
Soratana <i>et al.</i> (2012)	Não reportado
Sudhakar <i>et al.</i> (2012)	Não reportado
Vasudevan <i>et al.</i> (2012)	Não reportado
Wibul <i>et al.</i> (2012)	Não reportado
Yanfen <i>et al.</i> (2012)	Transesterificação com catálise básica e utilização de metanol

Pela análise da Tabela 4.5 verifica-se que no universo dos trabalhos considerados, 21 estudos (60,0% do total) não reportaram a tecnologia de conversão de óleo em biodiesel e que 14 estudos (40,0% do total de estudos) referiram essa tecnologia.

A tecnologia de conversão de óleo em biodiesel mais frequentemente considerada é a transesterificação com catálise básica (31,4% total de estudos), seguindo-se a transesterificação com catálise ácida (5,7% do total de estudos). A tecnologia menos referida é a transesterificação com álcool supercrítico (2,9% do total de estudos). De realçar, que Zimmerman *et al.* (2011) consideraram a utilização de 2 opções: (a) Transesterificação com catálise básica e (b) Transesterificação com álcool supercrítico.

4.5 Utilização de sub-produtos

4.5.1 Métodos de alocação

A produção de biodiesel gera sub-produtos, tais como o resíduo algal, o glicerol e o fosfato de sódio. O objetivo da alocação é determinar como um determinado impacte ambiental deve ser distribuído entre o biodiesel e os sub-produtos gerados (Stephenson *et al.*, 2010).

O método de alocação por substituição direta é um dos mais utilizados. Stephenson *et al.* (2010) referem que o calor da combustão de um sub-produto poderia substituir o calor que normalmente seria fornecido pela combustão de carvão ou gás natural. No entanto, esta abordagem não pode ser executada quando o produto que vai ser substituído é considerado sub-produto ou resíduo. Neste estudo assumiu-se que o resíduo algal seria utilizado para produzir metano através do processo de digestão anaeróbia, que poderia sofrer combustão e deste modo satisfazer os requisitos caloríficos do processo. Qualquer excesso seria enviado para uma central elétrica, a gás natural, para gerar eletricidade. A possibilidade de enviar o glicerol para um forno industrial para a produção de calor também foi investigada, assumindo-se que a energia térmica resultante da sua combustão iria substituir a energia produzida pela

combustão de fuel-óleo. Portanto, neste estudo foi utilizado o método de alocação por substituição direta.

Batan *et al.* (2010) também utilizaram o método de alocação por substituição de co-produtos. Este método assume que os co-produtos substituem um produto convencional pré-existente. Neste estudo os créditos dos co-produtos microalgais são alocados utilizando o método de substituição. Os créditos de substituição dos co-produtos modificam as emissões de GEE e a energia que durante o ciclo de vida seria necessária para produzir o produto substituído. Os 2 co-produtos primários do processo de conversão de microalgas em biocombustíveis são o resíduo algal (gerado na fase de extração) e o glicerol (gerado na fase de conversão). No trabalho de Batan *et al.* (2010) foi considerado que o resíduo algal pode ser utilizado como alimento em aquaculturas e o glicerol pode substituir diretamente o glicerol de origem fóssil.

Chowdhury *et al.* (2012) usaram o método de substituição por co-produtos. Foram considerados 3 cenários: (a) Cenário base - Uma instalação autónoma de produção de biodiesel que não reutiliza nutrientes e energia da digestão anaeróbia; (b) Cenário sem alocação - A energia (biogás) e os nutrientes da digestão anaeróbia e a água do processo de desidratação são integrados novamente no processo; (c) Cenário com alocação - Onde além da integração de energia, nutrientes e água no processo, existe substituição de créditos dos sub-produtos da digestão anaeróbia. Através deste estudo verificou-se que quando o processo de integração da digestão anaeróbia e da fermentação era incluído no sistema, a necessidade total de energia diminuía. No cenário com alocação, a necessidade energética era ainda menor, devido à incorporação da energia dos créditos da reciclagem de nutrientes e do uso de biogás. O cenário sem alocação (com nutrientes e reciclagem de energia) conseguiu atingir uma redução do PAG de 43%, enquanto que o cenário com alocação de créditos permitiu atingir uma redução máxima de 71% para o PAG. O cenário sem alocação também apresentou uma maior necessidade de água (85 a 98 m³.t⁻¹ biodiesel produzido) relativamente ao cenário com alocação (46 e 70 m³.t⁻¹ biodiesel produzido).

Quando o método de substituição direta não pode ser utilizado podem-se aplicar outros métodos de alocação mais simples, como a alocação mássica, energética ou económica (Stephenson *et al.*, 2010).

Dado que esta dissertação tem como tema a avaliação ambiental do uso de microalgas para a produção de biodiesel, o método de alocação económica não será abordado dado não ser relevante para o tema em discussão.

Sander e Murthy (2010) utilizaram o método de alocação mássica, em que o resíduo algal substitui o milho como matéria-prima para a produção de etanol. De acordo com estes autores, na maioria das espécies de microalgas, existe tipicamente uma maior percentagem de glúcidos do que lípidos, portanto não se pode ignorar o potencial das microalgas como matéria-prima para a produção de etanol. Neste estudo, por cada 24 kg de biodiesel microalgal produzido (1

unidade funcional, 1000 MJ de biodiesel microalgal) foram produzidos 28,1 kg de glúcidos e celulose. Sander e Murthy (2010) reportaram que a desidratação térmica de microalgas requer uma elevada quantidade de energia fóssil (3556 kJ.kg^{-1} água removida), e como tal representa uma oportunidade de melhoria para diminuir o uso de energia.

Borkowski *et al.* (2012), optaram por um método de alocação energética. Foram considerados 3 cenários para a utilização da biomassa residual: (a) Ração animal; (b) Combustão direta para produção de eletricidade, num gerador com uma eficiência de 33%; (c) Digestão anaeróbia para produção de metano, utilizado para produzir eletricidade. O resíduo do digestor (rico em nutrientes) é então reciclado para o sistema de produção de microalgas para compensar parcialmente a necessidade de fertilizantes sintéticos para o crescimento microalgal. Neste estudo, cada uma das vias de conversão produz um co-produto. O "green diesel" produz uma mistura gasosa (maioritariamente propano) e o biodiesel produz glicerol. Como a quantidade de propano gerado durante o processo de produção de "green diesel" é menor que os requisitos energéticos do sistema de gás natural, o propano pode ser utilizado para substituir o uso de gás natural dentro do sistema. Neste estudo, o glicerol é incluído entre as saídas de biodiesel devido ao seu teor energético. Para a análise de emissões de GEE, o glicerol é tratado como um produto residual.

No estudo de Hou *et al.* (2011) foram aplicados os métodos de alocação mássica e energética. Como indicado na série de normas ISO 14040-44, quando é aplicado mais do que um método de alocação, é necessária uma análise de sensibilidade. Quando se aplicou o método de alocação mássica verificou-se que o desempenho ambiental do ciclo de vida do biodiesel não era influenciado pela variação do teor de óleo. No método de alocação energética verificou-se que o teor de óleo influencia significativamente os impactes ambientais. Portanto, a aplicação de diferentes métodos de alocação afectou os resultados da avaliação de ciclo vida, ou seja, a escolha dos métodos de alocação pode influenciar significativamente os impactes. Os maiores impactes verificaram-se quando foi utilizado o método de alocação energética.

Diversos estudos sugerem que o glicerol gerado na produção do biodiesel microalgal poderia substituir o glicerol derivado do petróleo (Batan *et al.*, 2010; Stephenson *et al.*, 2010; Chowdhury *et al.*, 2012). No entanto, Borkowski *et al.* (2012) referem que este pode não ser um pressuposto razoável porque o mercado do glicerol está saturado e pode não ser capaz de absorver as quantidades de glicerol que seriam produzidas por uma única fábrica de biodiesel de grande escala.

4.5.2 Síntese dos métodos de alocação dos estudos considerados na presente revisão bibliográfica sistemática

A Tabela 4.6 apresenta um resumo dos métodos de alocação considerados no universo dos estudos incluídos na presente revisão bibliográfica sistemática.

Tabela 4.6 - Métodos de alocação considerados nos estudos incluídos na presente revisão bibliográfica sistemática

Identificação do estudo	Processos utilizados
Pardo <i>et al.</i> (2008)	Não reportado
Lardon <i>et al.</i> (2009)	Alocação energética
Batan <i>et al.</i> (2010)	Alocação por substituição de co-produtos
Campbell <i>et al.</i> (2010)	Não reportado
Clarens <i>et al.</i> (2010)	Não reportado
Ehimen (2010)	Não reportado
Jorquera <i>et al.</i> (2010)	Não reportado
Pardo <i>et al.</i> (2010)	Não reportado
Sander e Murthy (2010)	Alocação mássica
Stephenson <i>et al.</i> (2010)	Alocação por substituição de co-produtos
Clarens <i>et al.</i> (2011)	Alocação mássica
Dufour <i>et al.</i> (2011)	Não reportado
Hou <i>et al.</i> (2011)	Alocações mássica e energética
Khoo <i>et al.</i> (2011)	Não reportado
Shirvani <i>et al.</i> (2011)	Alocação energética
Soratana <i>et al.</i> (2011)	Não reportado
Yang <i>et al.</i> (2011)	Não reportado
Zimmerman <i>et al.</i> (2011)	Alocação económica
Borkowski <i>et al.</i> (2012)	Alocação energética
Brunet <i>et al.</i> (2012)	Não reportado
Chowdhury <i>et al.</i> (2012)	Alocação por substituição de co-produtos
Frank <i>et al.</i> (2012)	Alocação energética
Handler <i>et al.</i> (2012)	Não aplicável (estudo de revisão)
Itoiz <i>et al.</i> (2012)	Não reportado
Lam <i>et al.</i> (2012)	Não reportado
Menetrez (2012)	Não aplicável (estudo de revisão)
O'Connel <i>et al.</i> (2012)	Alocação mássica
Resurreccion <i>et al.</i> (2012)	Não reportado
Shirvani (2012)	Não reportado
Slade e Bauen (2012)	Não aplicável (estudo de revisão)
Soratana <i>et al.</i> (2012)	Não reportado
Sudhakar <i>et al.</i> (2012)	Não reportado
Vasudevan <i>et al.</i> (2012)	Não reportado
Wibul <i>et al.</i> (2012)	Alocações mássica e energética
Yanfen <i>et al.</i> (2012)	Alocação por substituição de co-produtos

Através da análise da Tabela 4.6 conclui-se que 21 estudos não citavam qualquer método de alocação e que 14 estudos (40,0% do total de estudos) indicaram os métodos de alocação aplicados, sendo este universo constituído por:

- Método de alocação por substituição de co-produtos – 4 estudos (28,6% do universo considerado).
- Método de alocação energética – 4 estudos (28,6% do universo considerado).
- Método de alocação mássica – 3 estudos (21,4% do universo considerado).

- d) Método de alocação mássica e energética – 2 estudos (14,3% do universo considerado).
- e) Método de alocação económica – 1 estudo (7,1% do universo considerado).

4.6 Potenciais Impactes Ambientais Associados à Produção de Biodiesel a Partir de Microalgas

No capítulo 4.6 apenas se referem alguns dos estudos que foram seleccionados para a revisão sistemática bibliográfica, em particular foram seleccionados aqueles que permitem abranger o maior número possível de categorias de impacte ambiental, bem como impactes associados ao consumo de energia, uso de recursos hídricos e uso do solo.

Lardon *et al.* (2009) realizaram uma ACV para avaliar o balanço energético e os potenciais impactes ambientais desde a produção de biomassa microalgal até à combustão do biodiesel. Foram consideradas duas condições de cultura (fertilização normal e limitação de azoto), bem como duas diferentes opções de extração (extração seca e húmida).

Os impactes ambientais da produção de bioenergia por unidade funcional (1 MJ de biodiesel) foram determinados para 10 categorias: DA; AC; EU; PAG; DCO; TH; TM; US; RAD; OF.

A Figura 4.6 mostra a distribuição dos impactes ambientais na cadeia de processo. Os passos de produção foram agrupados em 7 categorias: Energia, Produção, Fertilizantes, Infraestruturas, Transformação, Combustão e Resíduos.

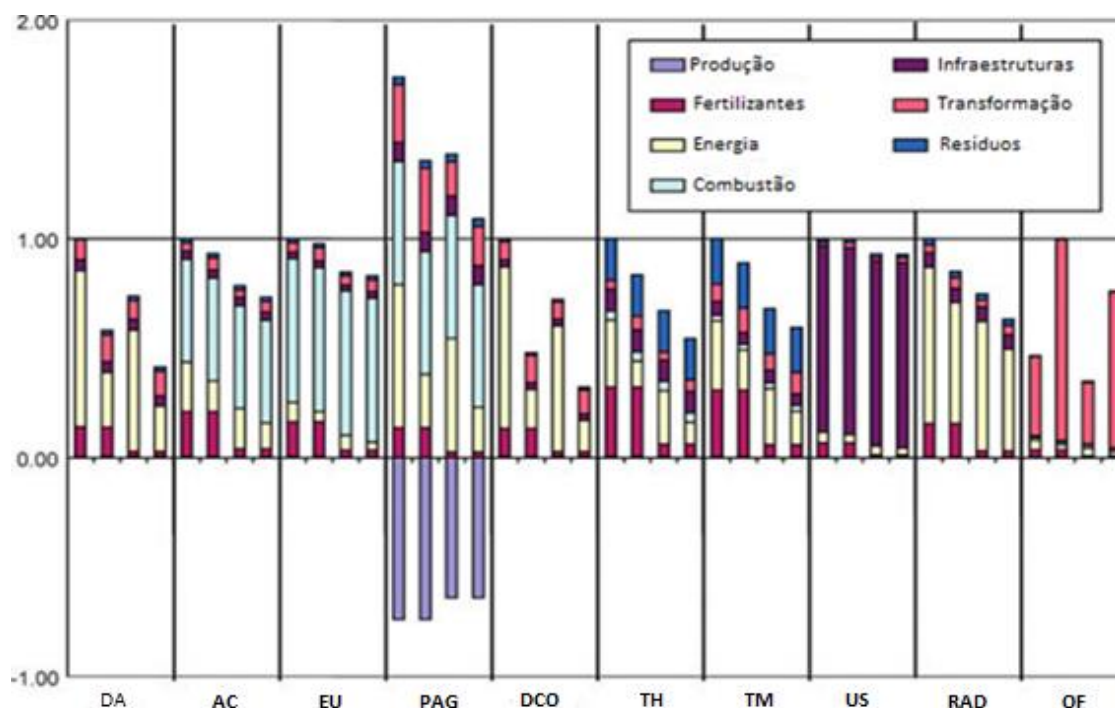


Figura 4.6 - Distribuição dos impactes relativos à combustão de 1 MJ de combustível microalgal num motor a diesel (adaptado de Lardon *et al.*, 2009).

Para cada impacto, as 4 barras referem-se a, da esquerda para a direita, respectivamente, Normal-Extr. Seca, Normal-Extr. Húmida, Limitação de Azoto-Extr. Seca e Limitação de Azoto-Extr. Húmida. Os impactos são normalizados pelo valor de impacto da produção com o maior impacto.

A condição "Limitação de Azoto" com o cenário de extração húmida, que foi caracterizada por menores necessidades de energia e de fertilizantes, sempre mostrou menores impactos. Mudar da fertilização normal para um meio de crescimento com limitação de N melhorou todos os impactos. A extração húmida reduziu todos os impactos, exceto a OF, que está diretamente relacionada com as emissões de hexano.

Na Figura 4.7 apresentam-se as necessidades energéticas cumulativas e a produção de energia associada a 1 MJ de biodiesel. Verifica-se que os requisitos energéticos e de fertilização são menores para a condição de cultura com limitação de N. A extração húmida reduziu significativamente os requisitos de calor, mas diminuiu o rendimento de extração do óleo, o que reduz ligeiramente os benefícios desta técnica.

A limitação de N melhora a necessidade energética cumulativa em 60%, enquanto que a extração húmida melhora a necessidade energética cumulativa em apenas 25%. Obviamente uma cultura que apresenta um meio com limitação de N tem menores necessidades de fertilizante mas também implica uma secagem mais baixa e esforço de extração enquanto que a extração húmida necessita de uma maior produção inicial devido aos seus rendimentos de extração mais baixos.

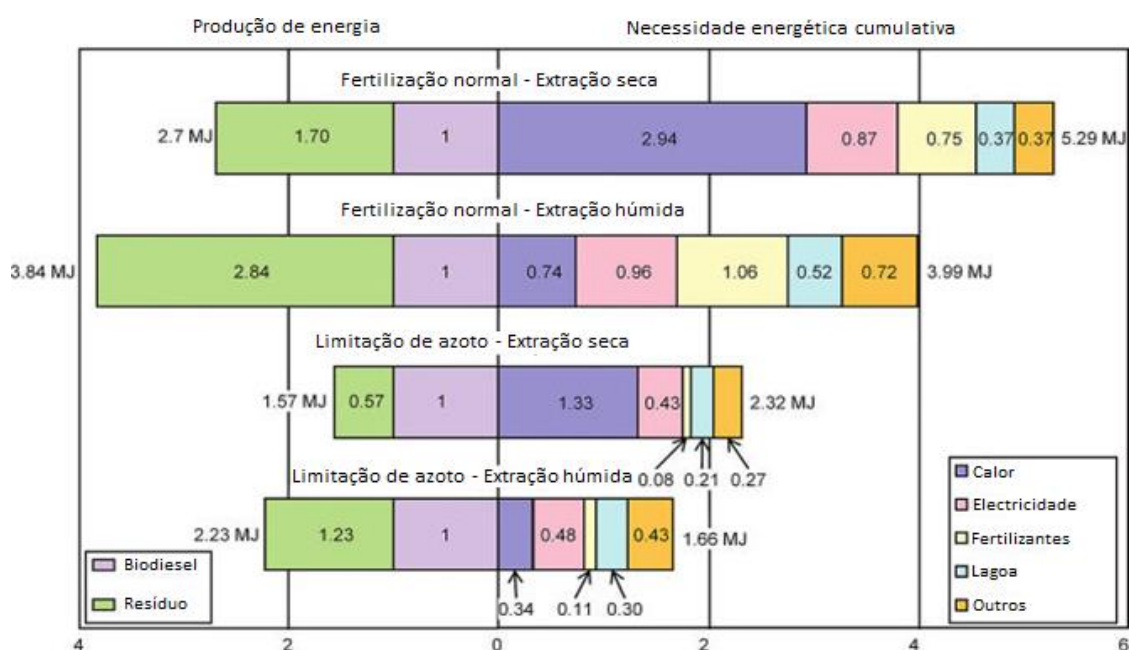


Figura 4.7 - Necessidade energética cumulativa e produção de energia associada à produção de 1 MJ de biodiesel (adaptado de Lardon *et al.*, 2009)

Apenas a extração húmida com crescimento de microalgas na situação de limitação de N apresentou um balanço energético positivo. Os restantes cenários conduziram a um balanço energético negativo, apesar da total de energia do resíduo.

Batan *et al.* (2010) propuseram um modelo detalhado, à escala industrial, para a espécie *Nannochloropsis salina* com recurso a fotobiorreatores. Este modelo integra o balanço energético e a análise de emissões GEE durante todo o ciclo de vida.

A Tabela 4.7 apresenta uma comparação entre a REL obtida na produção de diesel de petróleo, biodiesel de soja e biodiesel de microalgas.

Tabela 4.7 - REL em MJ.MJ⁻¹ dos processos de produção de diesel convencional, biodiesel de soja e biodiesel de microalgas, com o consumo de energia para cada fase de processamento da matéria-prima (adaptado de Batan *et al.*, 2010)

Fases de Produção	Diesel convencional (MJ consumido.MJ ⁻¹ produzido)	Biodiesel de soja (MJ consumido.MJ ⁻¹ produzido)	Biodiesel microalgal (MJ consumido.MJ ⁻¹ produzido)
Recuperação de petróleo bruto	0,05		
Crescimento		0,32	0,73
Desidratação			0,17
Extração de óleo		0,46	0,21
Conversão do combustível	0,13	17	0,17
Entrada de matéria-prima		1,5	0,43
Transporte e distribuição	1,8E-07	0,01	0,01
Créditos dos co-produtos	--	0,83	0,79
REL total	0,19	1,64	0,93

Através da Tabela 4.7 verifica-se que o biodiesel de microalgas e o biodiesel de soja tiram partido dos créditos de co-produtos no sentido de reduzir a energia consumida. A energia necessária para suportar a fase de crescimento, durante o cultivo de microalgas, é cerca de 2 vezes maior que a energia necessária para suportar a fase de crescimento para o cultivo de soja. A extração de óleo microalgal requer menos energia que a fase de extração do óleo de soja. Contudo, o processo de conversão de microalgas em biocombustíveis requer um processo de desidratação energeticamente intenso, o qual não é necessário no processamento de biocombustíveis a partir de soja.

A vantagem primária, em termos energéticos, do processo de conversão de microalgas, relativamente à soja, é o teor de energia contido na matéria-prima. A soja contém um teor de lípidos de 18% na base seca, enquanto que a *Nannochloropsis salina* contém um teor de lípidos de 50% na base seca. Embora o cultivo de microalgas seja um processo mais intenso em termos energéticos, a ACV mostra que o processo global de conversão de microalgas em biocombustível é energeticamente menos intensivo por unidade de energia produzida.

A Tabela 4.8 apresenta uma comparação das emissões de diferentes GEE e das emissões líquidas globais entre a produção de diesel de petróleo, biodiesel de soja e biodiesel microalgal.

Tabela 4.8 - Emissões de GEE de diesel convencional, biodiesel de soja e biodiesel de microalgas por 1 MJ de energia produzida (adaptado de Batan *et al.*, 2010)

GEE	Diesel convencional	Biodiesel de soja	Biodiesel microalgal
CO ₂ (g.MJ ⁻¹)	14,69	-72,73	-59,49
CH ₄ (g.MJ ⁻¹)	2,48	0,42	0,74
N ₂ O (g.MJ ⁻¹)	0,017	0,58	-16,54
Emissão líquida de GEE (gCO₂ eq.MJ⁻¹)	17,24	-71,73	-75,29

Os resultados da Tabela 4.8 mostram que o biodiesel de soja e o biodiesel de microalgas apresentam uma emissão de GEE mais baixa que o diesel convencional. Ambos os biocombustíveis resultam numa saída negativa de CO₂, ou seja, é evitado/consumido mais CO₂ do que aquele que é emitido para a atmosfera, devido à captura intrínseca de CO₂ na produção de biomassa durante a fotossíntese. O biodiesel microalgal também permite uma redução importante de N₂O, sendo evitado mais N₂O do que aquele que é emitido para a atmosfera.

No estudo de Jorquera *et al.* (2010) foi efetuado um balanço energético à produção de biomassa a partir da microalga *Nannochloropsis sp.*, em lagoas "raceway", fotobiorreatores tubulares e fotobiorreatores "flat-plate". A REL foi calculada para cada um dos sistemas de produção de biomassa, através equação (1):

$$REL = \sum \text{energia produzida} / \sum \text{energia consumida} \quad \text{equação (1)}$$

O critério aplicado sobre a viabilidade do sistema foi o seguinte:

REL > 1 - O sistema é energeticamente viável

REL < 1 - O sistema não é energeticamente viável

Na Tabela 4.9 apresentam-se os resultados do balanço energético para a produção de biomassa a partir da microalga *Nannochloropsis sp.*, utilizando os diferentes sistemas de cultivo (lagoa "raceway", fotobiorreator "flat-plate" e fotobiorreatores tubulares).

Tabela 4.9 - Análise comparativa da produção de biomassa a partir de microalgas utilizando os três diferentes sistemas de cultivo: Lagoas "raceway", fotobiorreatores tubulares e fotobiorreatores "flat-plate" (adaptado de Jorquera *et al.*, 2010)

Variáveis	Lagoas "raceway"	Fotobiorreatores "Flat-plate"	Fotobiorreatores tubulares
Produção anual de biomassa (kg.ano ⁻¹)	100000	100000	100000
Produtividade volumétrica (g.L ⁻¹ .d ⁻¹) ou (kg.m ⁻³ .d ⁻¹)	0,035	0,27	0,56
Produtividade da superfície iluminada (kg.m ⁻² .d ⁻¹)	0,011	0,0142	0,0081
Produtividade da superfície ocupada (kg.m ⁻² .d ⁻¹)	0,011	0,027	0,025
Produtividade da superfície ocupada (t.ha ⁻¹ .ano ⁻¹)	38,5	98,6	92,9
Área superficial iluminada (m ²)	301	50	14,46
Razão superfície iluminada/volume (m ⁻¹)	3,32	19,01	69,15

Variáveis	Lagoas "raceway"	Fotobiorreatores "Flat-plate"	Fotobiorreatores tubulares
Razão área ocupada/volume (m^{-1})	2,3	10	22
Concentração de biomassa (g.L^{-1}) ou (kg.m^{-3})	0,35	2,7	1,02
Taxa de diluição, D (d^{-1})	0,1	0,1	0,1
Espaço necessário para a produção anual de biomassa de 100 t/ano (m^2)	25992,25	10147	10763,2
Volume de reactor necessário para suportar a produção anual de biomassa de 100 t/ano (m^3)	7827,79	1014,71	489,24
Caudal necessário para manter uma taxa de diluição de 0,1 d^{-1} ($\text{m}^3.\text{d}^{-1}$)	782,79	101,47	48,9
Tempo de retenção hidráulico (d)	10	10	10
Teor relativo de óleo (%)	29,6	29,6	29,6
Produtividade líquida de óleo ($\text{m}^3.\text{ano}^{-1}$)	32,9	32,9	32,9
Produtividade de óleo por área ($\text{m}^3.\text{ha}^{-1}.\text{ano}^{-1}$)	12,65	31,6	30,56
Potência aplicada por unidade de volume (W.m^{-3})	3,72	53	2500
Potência aplicada por unidade de volume necessária para a acumulação de 100 t de biomassa por ano (W)	29117,37	53779,8	1223091,98
Consumo energético total (kWh.mês^{-1})	8735,81	16133,94	366927,6
Consumo energético total (GJ.ano^{-1})	378,45	698,94	15895,8
Energia produzida na forma de óleo (GJ.ano^{-1})	1155,49	1155,49	1155,49
Teor energético total em 100 t de biomassa (GJ.ano^{-1})	3155,3	3155,3	3155,3
Razão energética líquida para a produção de óleo	3,05	1,65	0,07
Razão energética líquida para a produção de biomassa	8,34	4,65	0,2

Nota: O único custo energético incluído no cálculo da razão energética líquida foi o da bombagem de ar, que é necessária para a mistura gás/líquido e para a transferência de massa envolvidas nesta mistura em fotobiorreatores.

Observa-se uma maior produtividade volumétrica e superficial nos fotobiorreatores do que nos sistemas por lagoas "raceway", o que se deve ao facto dos primeiros terem uma maior proporção de superfície iluminada. Em termos de consumo de água, o sistema por lagoas "raceway" é o menos eficiente de todos os sistemas em estudo. O sistema de fotobiorreatores tubulares é o único sistema considerado energeticamente inviável ($\text{REL} < 1$).

No estudo de Stephenson *et al.* (2010) realizou-se um estudo ACV comparativo com o objetivo de se investigar o PAG e os requisitos de energia de origem fóssil na produção de biodiesel em lagoas "raceway" e fotobiorreatores tubulares.

As Figura 4.8 e Figura 4.9 demonstram que o cultivo de microalgas em fotobiorreatores tubulares consome significativamente mais energia que o cultivo em lagoas "raceway", e como tal apresenta um maior PAG.

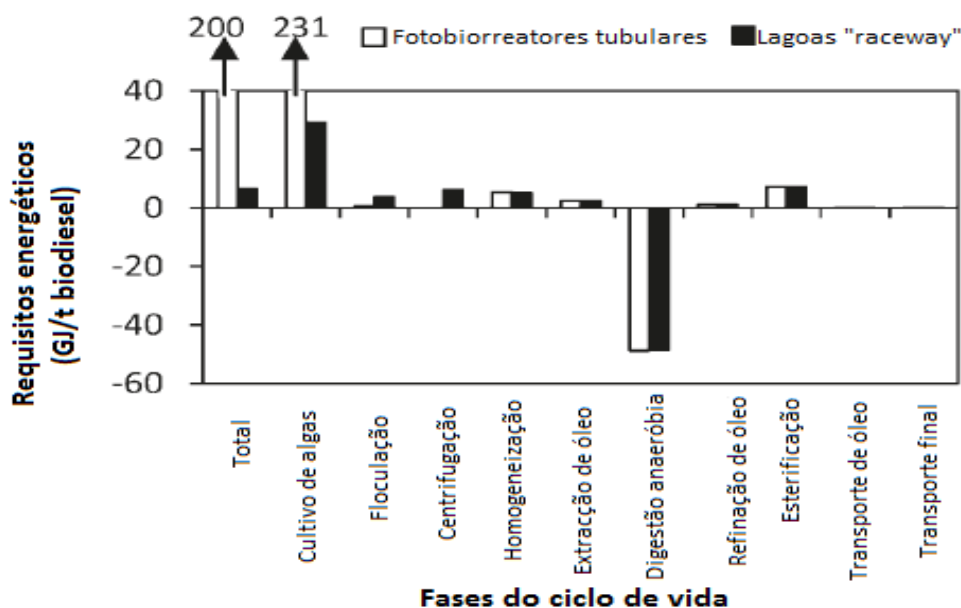


Figura 4.8 - Requisitos energéticos da produção de biodiesel a partir de *Chlorella vulgaris* cultivada em lagoas "raceway" ou fotobiorreatores tubulares (adaptado de Stephenson *et al.*, 2010)

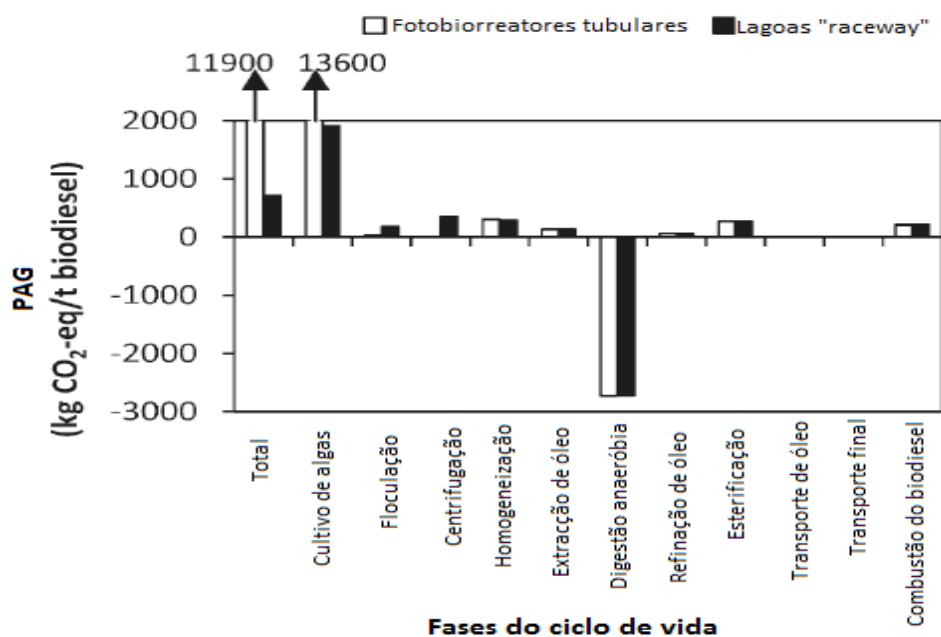


Figura 4.9 - PAG associado à produção de biodiesel a partir de *Chlorella vulgaris* cultivada em lagoas "raceway" ou fotobiorreatores tubulares (adaptado de Stephenson *et al.*, 2010)

Os requisitos de energia de origem fóssil e PAG do biodiesel produzido a partir de *Chlorella vulgaris* em lagoas "raceway" são cerca de 85% e 78% mais baixos, respetivamente, que para o diesel de origem fóssil.

A fase de cultivo é a que mais contribui para a necessidade global de energia de origem fóssil e para o PAG da produção de biodiesel a partir da microalga *Chlorella vulgaris*, isto relativamente a ambos os métodos de cultivo (lagoa "raceway" e fotobiorreator tubular).

Segundo Stephenson *et al.* (2010), o uso de lagoas "raceway" poderá ser energeticamente auto-suficiente se os seus requisitos energéticos e caloríficos forem satisfeitos pela combustão

do metano gerado durante a digestão anaeróbia da biomassa residual algal. Portanto, do ponto de vista ambiental, esta opção de valorização energética dos sub-produtos resultantes da produção de biomassa microalgal, por digestão anaeróbia, seria mais sustentável que o diesel de origem fóssil e vários biocombustíveis de primeira geração.

Dufour *et al.* (2011) também efetuaram uma ACV utilizando os mesmos métodos de cultivo que foram considerados por Jorquera *et al.* (2010). A espécie de microalga utilizada foi a *Nannochloropsis gaditana*.

A Figura 4.10 mostra as emissões de GEE por 1 kg de biodiesel produzido para as várias fases do processo.

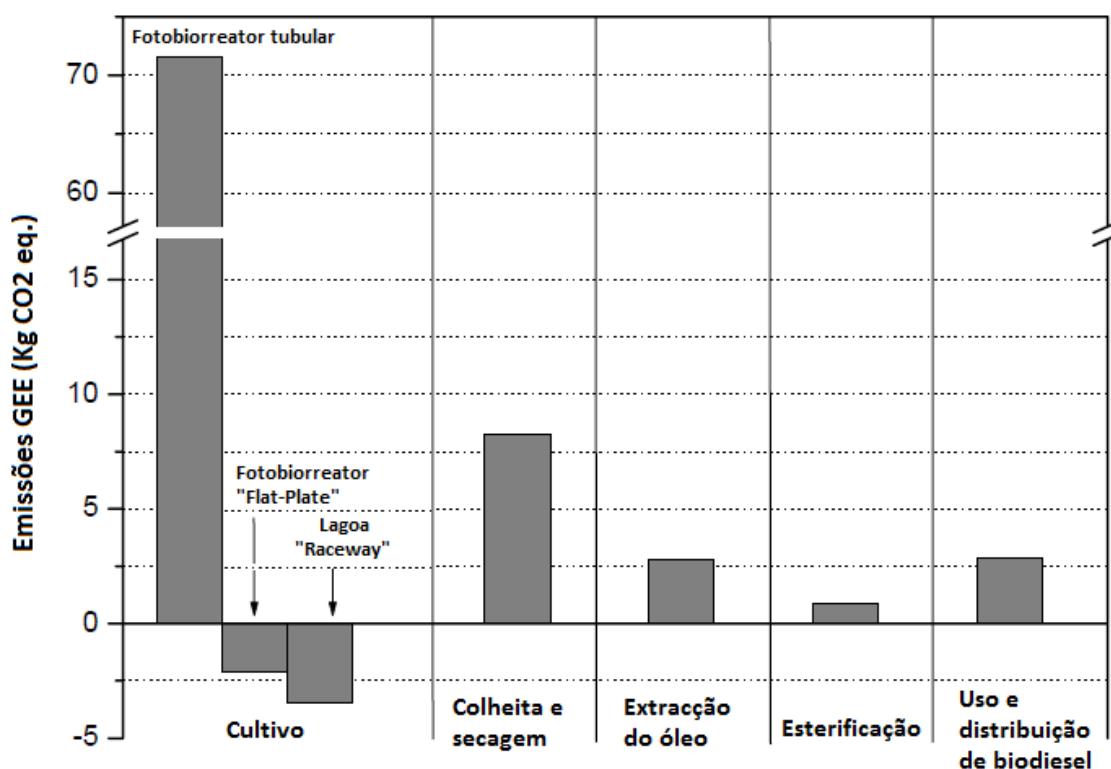


Figura 4.10 - Emissão de GEE dos processos para a produção de 1 kg biodiesel microalgal (adaptado de Dufour *et al.*, 2011)

Pela análise da Figura 4.10 verifica-se que as emissões de CO₂, provenientes do fotobiorreator tubular, são significativamente superiores às do fotobiorreator "flat-plate" e da lagoa "raceway". De facto, estes dois últimos sistemas apresentam valores de emissões de GEE negativas na fase de cultivo (-2,1 kg CO₂ eq. para os fotobiorreatores "flat-plate" e -3,4 kg CO₂ eq. para as lagoas "raceway"), o que indica que estes sistemas têm capacidade para reter mais CO₂ do que aquele que é emitido para a atmosfera.

A Figura 4.11 apresenta as necessidades energéticas de diferentes etapas do processo de produção de biodiesel a partir de microalgas, tal como foi calculado por Dufour *et al.* (2011).

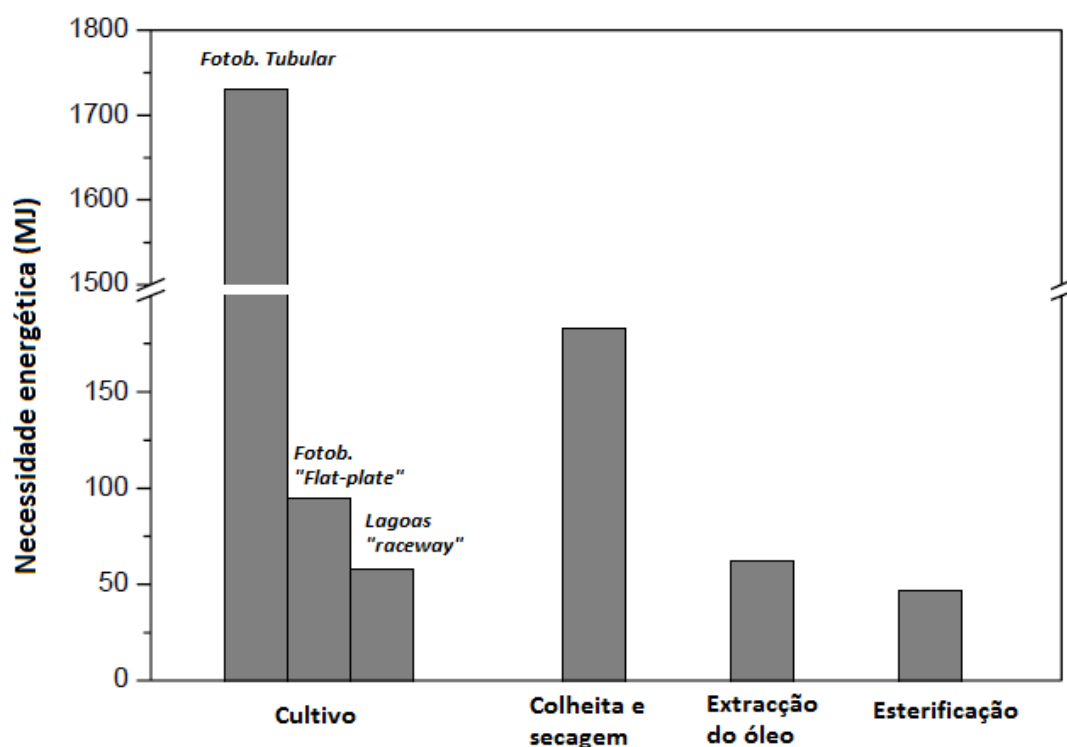


Figura 4.11 - Necessidades energéticas dos processos de produção de microalgas (adaptado de Dufour *et al.*, 2011)

Como se pode observar pela Figura 4.11, os fotobiorreatores tubulares apresentam o maior consumo energético, com um valor de aproximadamente 1730 MJ.kg^{-1} biodiesel. Pode assim concluir-se que os fotobiorreatores tubulares não são sistemas eficientes para a produção de biodiesel a partir da microalga *Nannochloropsis gaditana*.

O cultivo em lagoas "raceway" apresenta os menores requisitos energéticos porque estes sistemas apresentam uma configuração mais simples (sistemas abertos com um circuito de recirculação fechado, com rodas de pás para mistura e circulação).

Os fotobiorreatores "flat-plate" representam a melhor opção, devido ao menor consumo energético (menores emissões de CO_2) e à menor contaminação da cultura de microalgas em comparação com as lagoas "raceway".

Hou *et al.* (2011) realizaram um estudo cujo objetivo foi o de quantificar e comparar os impactos ambientais da produção e utilização de biodiesel derivado de microalgas, na China, e averiguar o seu potencial como alternativa ao combustível de origem fóssil.

As categorias de impacto avaliadas foram as seguintes: DA; DCO; PAG; AC; EU; OF; TH; ERAD; ERAM; ET.

A Figura 4.12 apresenta uma comparação entre os impactos ambientais do biodiesel microalgal (BM) e o diesel de origem fóssil (DF).

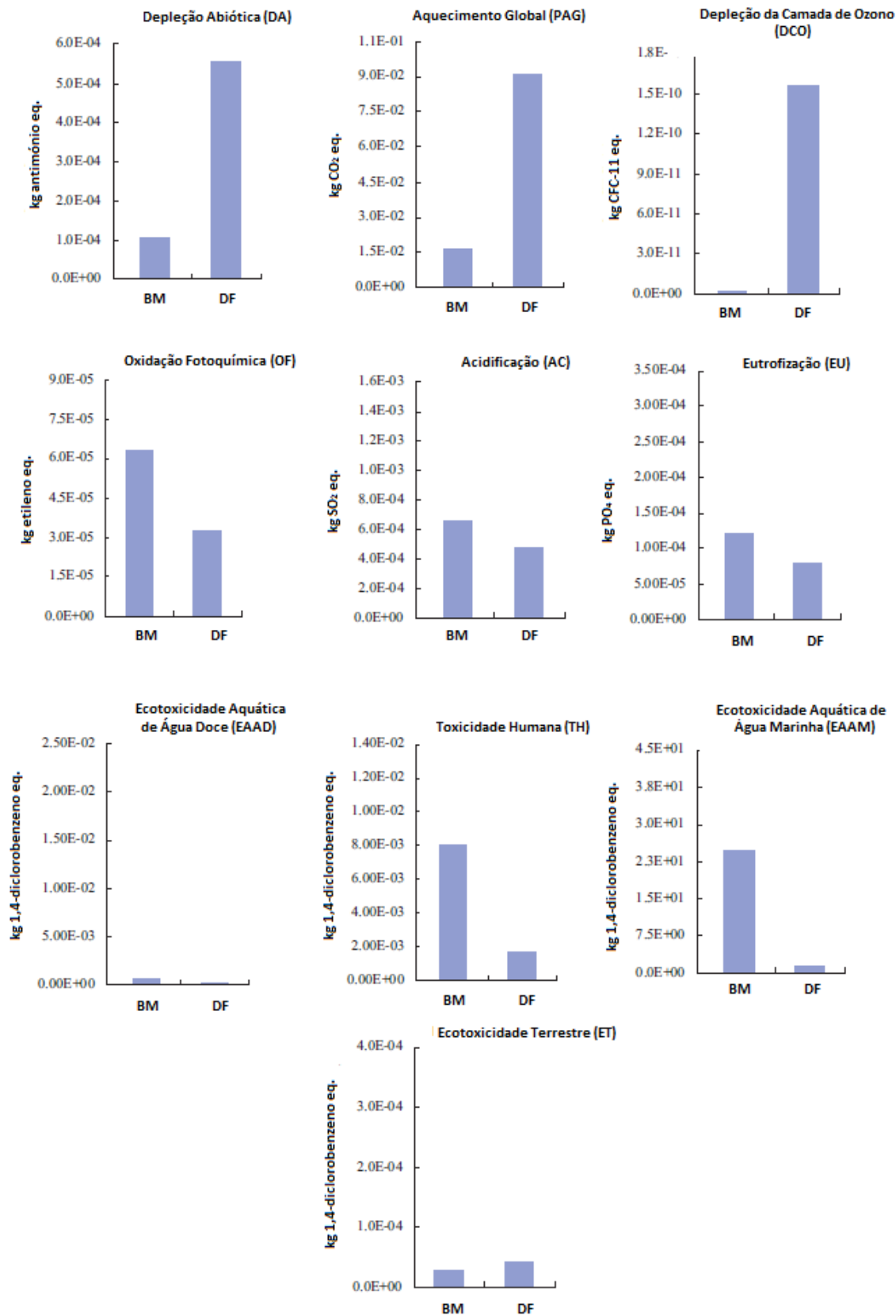


Figura 4.12 - Resultados comparativos dos impactos ambientais do biodiesel microalgal e do diesel de origem fóssil (adaptado de Hou *et al.*, 2011)

Os resultados desta comparação indicaram que a produção de biodiesel microalgal e a sua utilização contribuem para a redução significativa do potencial de DA e do PAG, devido principalmente à fixação de CO₂ e à utilização de energia solar durante a fotossíntese na fase de cultivo de biomassa. A redução da dependência de combustíveis fósseis na produção de biodiesel conduz a um melhor desempenho no potencial de DCO. No entanto, a utilização de biodiesel como combustível pode apresentar um pior desempenho noutras categorias de impacto ambiental comparativamente ao diesel fóssil, nomeadamente na OF, EU, AC, TH e ET.

No estudo de Khoo *et al.* (2011) foi efetuado um balanço energético para uma produção integrada do tipo fotobiorreator-lagoa fotossintética. Neste estudo verificou-se que o fotobiorreator apresentou o maior consumo energético, seguido da lagoa “raceway” (Figura 4.13).

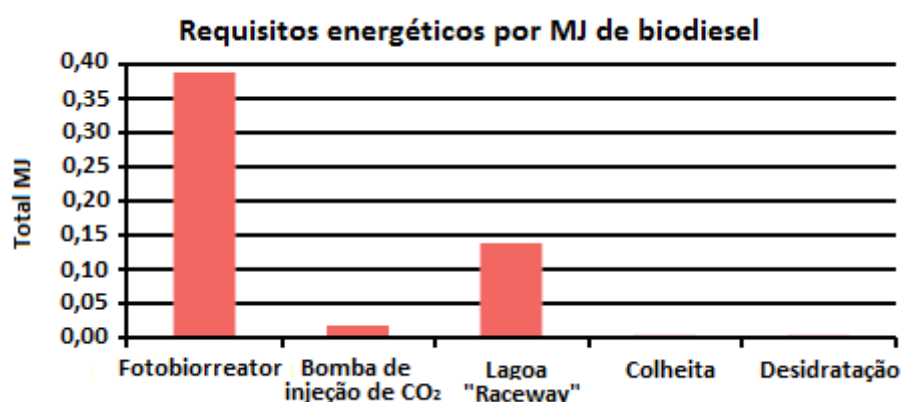


Figura 4.13 - Requisitos energéticos em MJ por MJ de biodiesel desde a fase de cultivo até à desidratação (adaptado de Khoo *et al.*, 2011)

Os requisitos energéticos para a extração de lípidos e produção de biodiesel apresentaram um valor total de 3,88 MJ por MJ de biodiesel produzido (Figura 4.14).

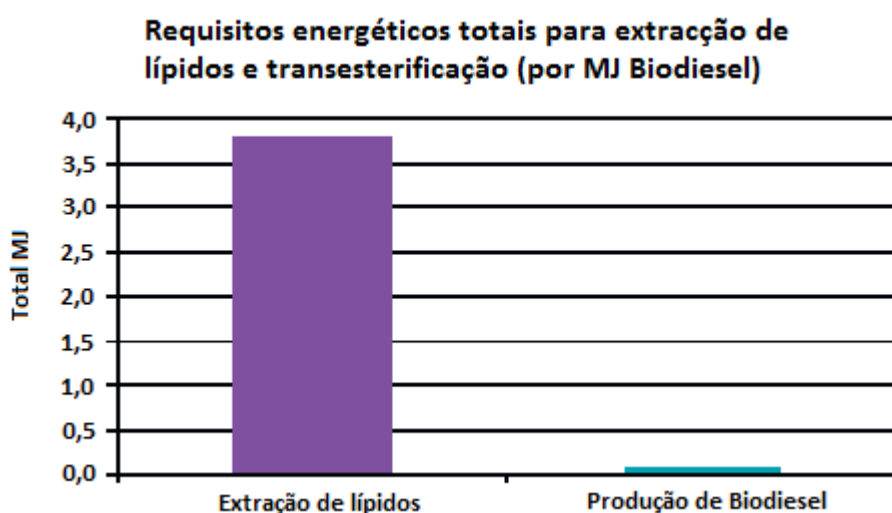


Figura 4.14 - Requisitos energéticos da extração de lípidos e produção de biodiesel (MJ por MJ Biodiesel) (adaptado de Khoo *et al.*, 2011).

Baseado na unidade funcional de 1 MJ de biodiesel, as necessidades energéticas totais são de 4,44 MJ, repartidas do seguinte modo: 13% na produção de biomassa, 85% na extração de lípidos e 2% na produção de biodiesel.

Soratana *et al.* (2012) realizaram um estudo comparativo de ACV da produção de biodiesel a partir de microalgas em 4 condições diferentes. As 4 condições representam eficiências máximas e mínimas de produção de biomassa e a utilização de diferentes fontes de CO₂ e de nutrientes. Foram considerados recursos sintéticos (incluem CO₂ sintético e fertilizantes sintéticos) e recursos naturais e residuais (tais como a luz solar, o CO₂ proveniente de centrais elétricas e os nutrientes das águas residuais).

Neste estudo foram consideradas as seguintes condições: Condição BRS - Produção de biomassa de baixa eficiência e utilização de recursos sintéticos; Condição ARS - Produção de alta eficiência e utilização de recursos sintéticos; Condição BRR - Produção de baixa eficiência e utilização de recursos naturais e resíduos; Condição ARR - Produção de alta eficiência e utilização de recursos naturais e resíduos.

Os impactos ambientais da produção de bioenergia, por unidade funcional (8,94x10¹⁰ MJ biodiesel.ano⁻¹), foram determinados para 11 categorias de impacto: PAG; DA; AC; ER; EU; EC; ENC; DCO; ET; FS; UENR.

A Figura 4.15 mostra os impactos normalizados de 4 diferentes condições de produção de biodiesel a partir de microalgas. A normalização foi realizada relativamente à condição BRS.

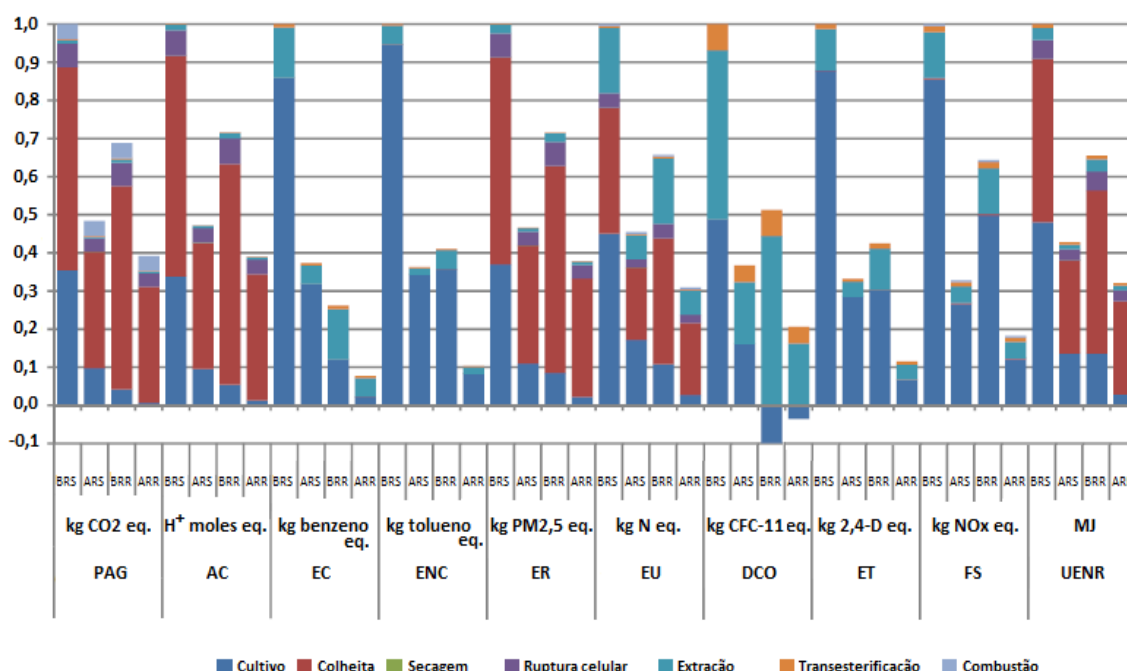


Figura 4.15 - Resultados da avaliação de impactos do ciclo de vida para as 4 condições de produção normalizadas relativamente à condição BRS (adaptado de Soratana *et al.*, 2012)

A condição de produção ARR gerou os impactos mais baixos, enquanto que a condição BRS contribuiu para os maiores impactos em todas as categorias.

Por outro lado, a condição BRR contribuiu com maiores impactos do que a categoria ARS, com exceção do potencial carcinogénico.

O processo de colheita contribuiu significativamente para os impactos de metade das categorias avaliadas: PAG, AC, ER, EU e UENR. A utilização de CO₂ e nutrientes das águas residuais nas condições BRR e ARR não compensaram os impactos gerados pelo gasto energético no processo de colheita.

Yang *et al.* (2011) optaram por estudar a pegada de água e o uso de nutrientes na produção de biodiesel derivado de microalgas

A Figura 4.16 mostra o uso de água necessária para a produção de biodiesel microalgal durante as várias fases do ciclo de vida.

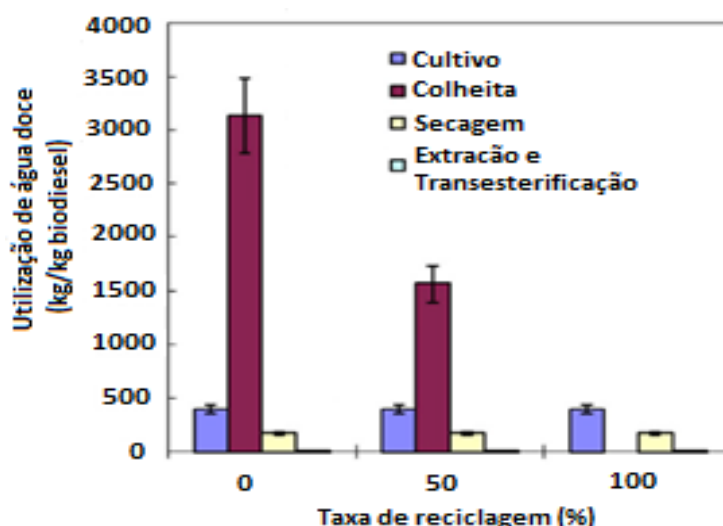


Figura 4.16 - Pegada de água utilizando um meio de água doce para a produção de 1 kg de biodiesel microalgal (adaptado de Yang *et al.*, 2011)

Através da Figura 4.16 verifica-se que o uso de água para o cultivo, secagem, extração de óleos e transesterificação não varia com a alteração da taxa de reciclagem da água resultante da colheita da biomassa, ou seja, não importa a quantidade de água reciclada na fase de colheita, porque a pegada de água causada por outros processos é inevitável e significativa.

A Figura 4.17 mostra a pegada de água resultante da utilização de AD, AM ou AR com diferentes taxas de reciclagem da água de colheita da biomassa.

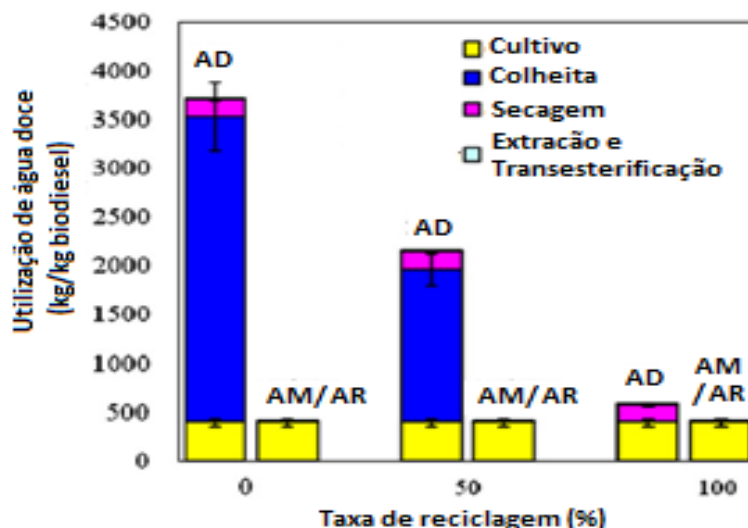


Figura 4.17 - Pegada de água utilizando um meio de cultura de AD, AM ou AR para a produção de 1 kg de biodiesel microalgal (adaptado de Yang *et al.*, 2011)

Os resultados indicam que a utilização de AM ou AR pode reduzir em 90% a utilização de AD durante o ciclo de vida. Contudo, deve-se utilizar uma quantidade significativa de AD para cultivo, qualquer que seja o meio de cultivo alternativo (AM ou AR) ou a quantidade de água reciclada.

A Figura 4.18 mostra a utilização de nutrientes inorgânicos fundamentais para a produção de biomassa microalgal (N, P, K, Mg e S), com ou sem reciclagem da água de colheita da biomassa.

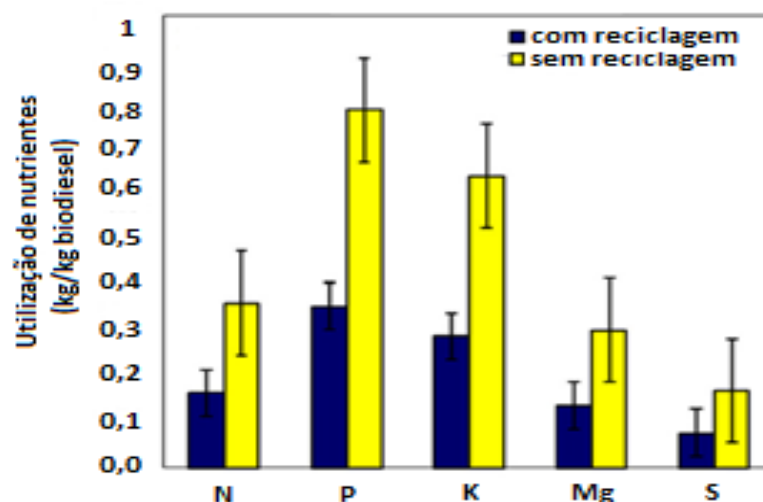


Figura 4.18 - Utilização de nutrientes utilizando água doce como meio de cultura, com ou sem reciclagem, para a produção de 1 kg de biodiesel microalgal (adaptado de Yang *et al.*, 2011)

A reciclagem da água de colheita de biomassa diminui significativamente a pegada de água. Quando a água de colheita é reciclada a 100%, a utilização dos nutrientes diminui cerca de 55%.

A Figura 4.19 mostra a utilização de nutrientes em diferentes meios de cultura com uma eficiência de 100% na reciclagem da água de colheita.

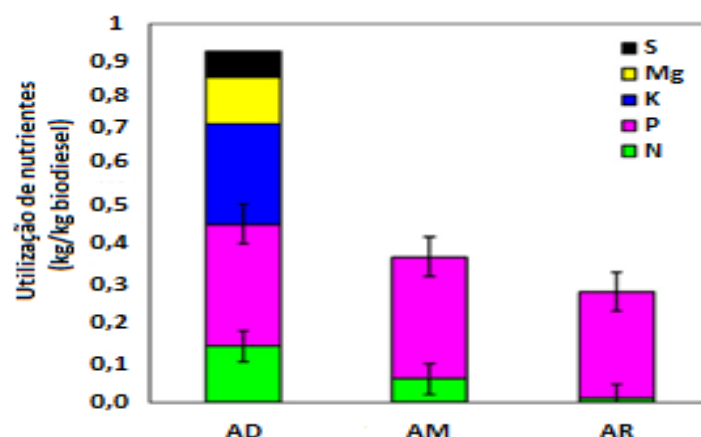


Figura 4.19 - Utilização de nutrientes num meio de cultura de água doce, marinha ou residual com reciclagem da água de colheita para a produção de 1 kg de biodiesel microalgal (adaptado de Yang *et al.*, 2011)

A utilização de AM ou AR para o cultivo de microalgas pode reduzir o uso de N em 94% e eliminar a necessidade de K, Mg e S. A reciclagem da água da colheita reduz o uso de água e de nutrientes em 84% e 55%, respectivamente. A utilização de água marinha ou residual diminui a necessidade de água em 90% e elimina a necessidade da maioria dos nutrientes, à excepção do fosfato.

Zimmerman *et al.* (2011) realizaram uma ACV que compara vários métodos de produção de biodiesel microalgal (Figura 4.20).

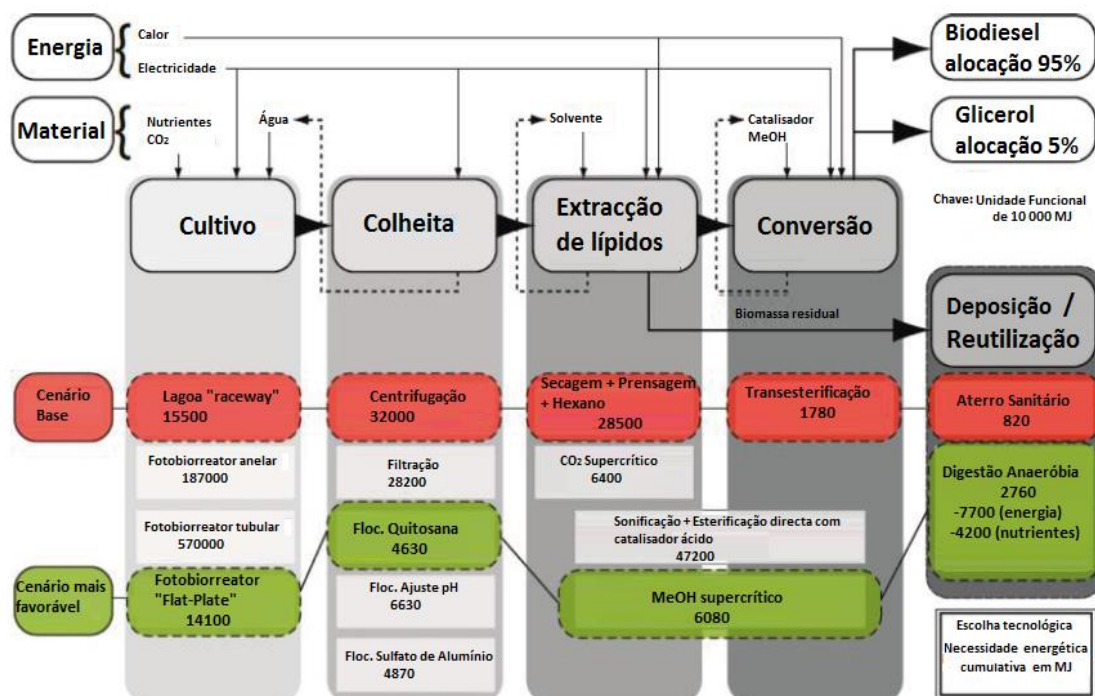


Figura 4.20 - Gráfico de fluxos do sistema com opções a cada fase do processo indicadas abaixo. O cenário base é realçado a vermelho e o caso mais favorável é realçado a verde (adaptado de Zimmerman *et al.*, 2011)

A Tabela 4.10 estabelece a comparação as entradas energéticas e emissões de GEE obtidas para o cenário base (composto por lagoa "raceway", colheita por centrifugação, extração de óleo por hexano e transesterificação) e para o cenário mais favorável (composto por um fotobiorreator "flat-plate", colheita através de floculante quitosana e por transesterificação direta das células microalgais com metanol supercrítico).

Tabela 4.10 - Comparação entre os resultados obtidos no cenário base e no cenário mais favorável (adaptado de Zimmerman *et al.*, 2011)

Parâmetro	Cenário base	Cenário mais favorável
Necessidade de energia cumulativa (MJ eq)		
Processos de cultivo		
Distribuição e armazenamento de água	690	350
Distribuição de gás	720	6620
Operação da roda de pás	4770	-
Bombeamento de água para a colheita	2810	350
Materiais de construção	760	990
Produção de nutrientes	5770	5770
Processos de colheita		
Operação	32000	360
Produção de floculante	-	170
Processos de extração de óleo		
Eleticidade	760	1800
Produção de calor	27590	2070
Produção de solvente	190	-
Processos de conversão		
Esterificação	1060	1060
Materiais do equipamento	220	-
Processos de gestão de resíduos		
Aterro/Propagação	820	190
Digestão anaeróbia	-	2280
Tratamento de águas	-	780
Créditos (nutrientes)	0	-4200
Créditos (energia)	0	-7770
Necessidade total de energia cumulativa	78200	10800
Emissões GEE (kg CO ₂ eq)	5340	805
Eutrofização (g N eq)	2820	615
Uso direto de água (m ³)	1210	625
Uso de terreno de cultivo (m ²)	4,1	1,9

O uso direto de água é idêntico para todos os reatores que apresentam a mesma produtividade algal. Com reciclagem de água, os fotobiorreatores utilizam cerca de 10 vezes menos água do que as lagoas "raceway". Relativamente à colheita, a floculação é o processo que apresenta o menor impacto ambiental, embora a maior parte do impacto ambiental dependa do floculante utilizado. A necessidade de um processo húmido, após a fase de colheita, é realçada pela

elevada necessidade energética associada com o calor necessário para secar a biomassa microalgal para um teor de sólidos apropriado (90%).

A transesterificação direta através da utilização de metanol supercrítico é um processo energeticamente intensivo, mas a sua aplicação à biomassa microalgal húmida poupa uma quantidade substancial de energia.

O uso da biomassa microalgal residual para reciclagem de nutrientes e produção de energia pode possibilitar uma redução dos requisitos energéticos (cerca de 85%), através da redução da dependência de fertilizantes sintéticos e da reciclagem da energia novamente para o sistema através da recuperação de biogás.

As emissões de GEE, obtidas no cenário mais favorável, equivalem a 14% das emissões verificadas para o cenário base. O cenário mais favorável usa apenas 42% do terreno necessário para o cenário base e 52% do consumo direto de água.

O'Connell *et al.* (2012) efetuaram uma ACV das emissões associadas às fases de colheita, desidratação, extração, reação e purificação do produto durante a produção de biodiesel microalgal (Tabela 4.11).

Tabela 4.11 - Análise das emissões totais de ciclo de vida para a produção de biodiesel microalgal (adaptado de O'Connell *et al.*, 2012)

Fase de processamento	Emissões atmosféricas (kg)	Emissões de CO₂ (kg)	Emissões para a água (kg)	Emissões para o solo (kg)	Emissões totais (kg)
Floculação	15,1	14,8	1,1	0,007	16
Secagem	9920	9870	102	4,27	10000
Extração e recuperação do solvente	55,1	54,6	189	0,05	245
Reacção e purificação do produto	179	179	-14,6	0,137	164

Através da Tabela 4.11 constata-se que a grande maioria das emissões são atmosféricas, representando 97% das emissões totais.

As emissões para a água referentes à fase de extração e recuperação do solvente, constituem 77% das emissões totais, devido à deposição em aterro da biomassa residual sólida.

É possível que estas emissões possam ser evitadas através da geração de produtos úteis, como o gás metano resultante da digestão anaeróbia.

A Figura 4.21 apresenta a contribuição de cada fase de processamento para as emissões totais do ciclo de vida.

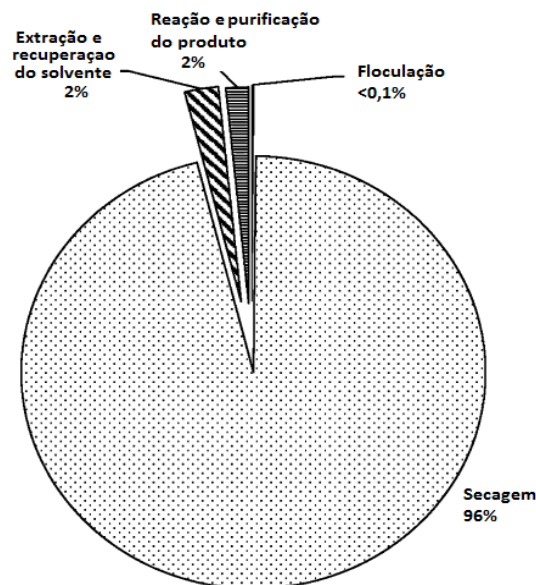


Figura 4.21 - Contribuição de cada fase para as emissões totais de ciclo de vida da produção de biodiesel (adaptado de O'Connell *et al.*, 2012)

Pela análise da Figura 4.21 observa-se que a fase de secagem constitui 96% das emissões totais, devido à elevada quantidade de vapor necessário para evaporar a água existente no interior das microalgas. As restantes fases apresentam uma contribuição relativamente baixa para as emissões totais do processo. A utilização de meios mecânicos na fase da secagem (por exemplo, filtro de prensas) poderá diminuir os requisitos energéticos e necessariamente diminuir as emissões totais de ciclo de vida.

Vasudevan *et al.* (2012) efetuaram uma análise das emissões de GEE e do consumo de água doce no ciclo de vida dos biocombustíveis microalgais para três métodos distintos de recuperação de óleo: Extração Seca, Extração Húmida e Secreção (Figura 4.22).

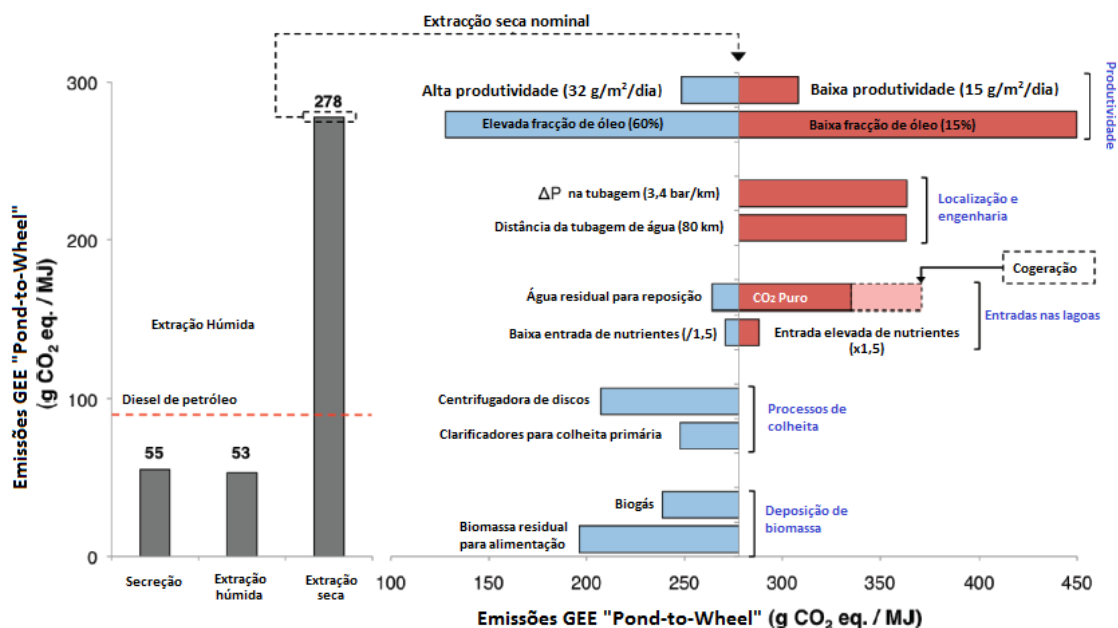


Figura 4.22 - Estimativas de emissões de GEE para os conjuntos das tecnologias de produção (esq.); Avaliação de cenários para a extração nominal seca (Vasudevan *et al.*, 2012)

Através da análise da Figura 4.22 verifica-se que o método de extração seca apresenta emissões de GEE significativamente superiores às emissões registadas para os restantes métodos considerados neste estudo. O cenário de alta produtividade de biomassa microalgal apresenta uma redução significativa das emissões de GEE.

O consumo direto de AD por unidade de volume de biocombustível microalgal é significativamente afetado pela produtividade de óleo. Uma maior produtividade de óleo é primariamente responsável pelo baixo consumo de AD para os cenários de tecnologia de baixos impactes (Figura 4.23).

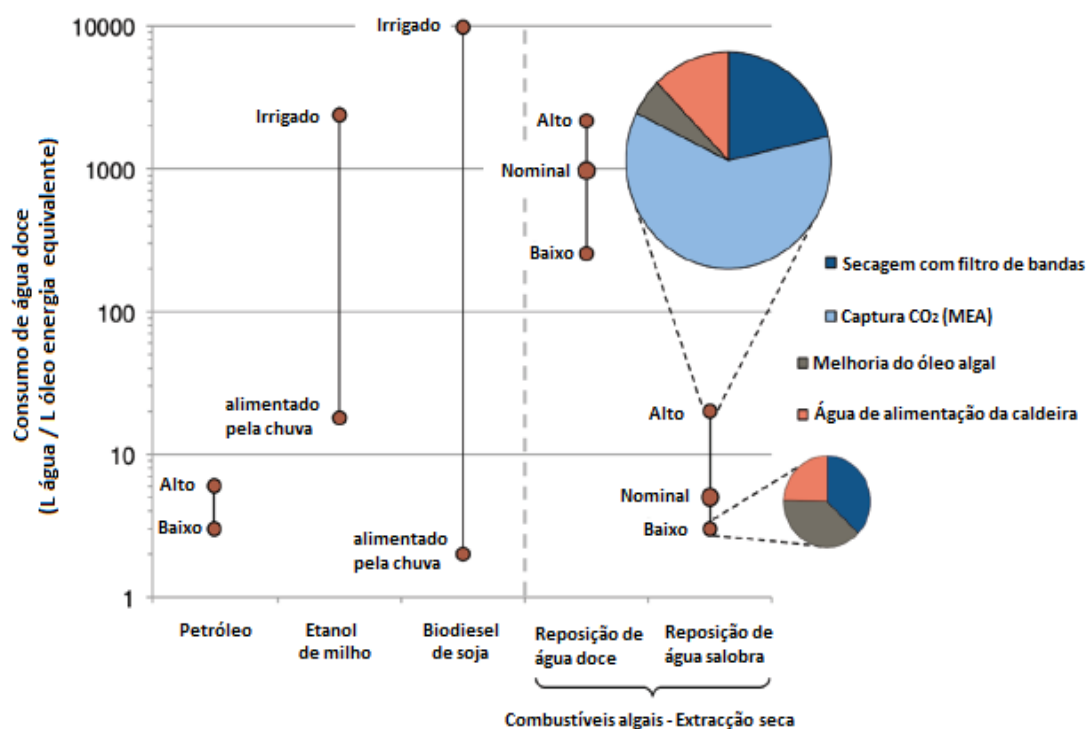


Figura 4.23- Comparação do consumo de AD entre o diesel algal e outros combustíveis (adaptado de Zimmerman *et al.*, 2011)

A reposição de AD apresenta o maior impacte no consumo deste recurso natural. A reposição de AD pode aumentar significativamente o consumo deste recurso comparativamente à reposição com água salobra, devendo portanto a primeira ser evitada.

Quando a reposição é feita com água salobra (AS), o consumo de AD por parte dos biocombustíveis microalgais pode ser comparável aos combustíveis derivados de petróleo, como se pode verificar na Figura 4.23.

Yanfen et al. (2012) realizaram uma ACV para avaliar os requisitos energéticos e impactes ambientais associados à produção de biodiesel utilizando a microalga *Chlorella vulgaris*. Neste estudo verificou-se que os processos que consumiam mais energia durante o ciclo de vida da produção de biodiesel microalgal eram a secagem e o cultivo e colheita de microalgas (Figura 4.24).

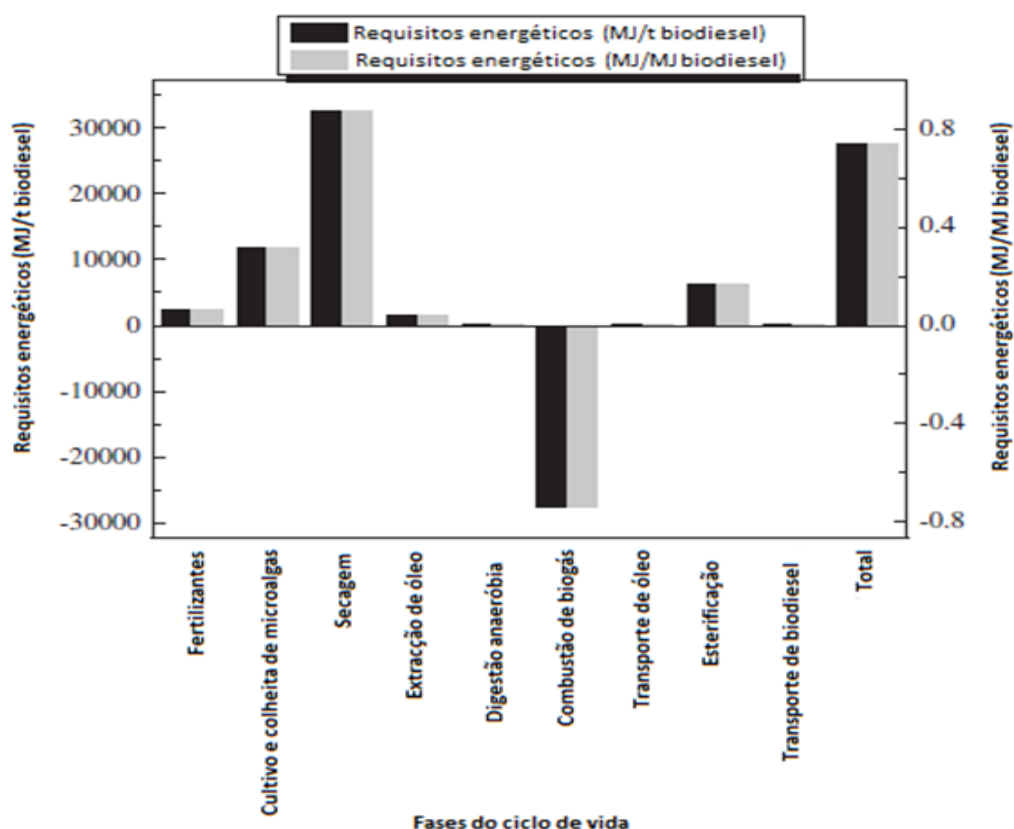


Figura 4.24 - Distribuição do consumo de energia nos diferentes processos para a produção de 1 t biodiesel/MJ biodiesel (adaptado de Yanfen *et al.*, 2012)

O processo de secagem corresponde a cerca de 59,3% do consumo energético total (este consumo poderia ser reduzido, caso fosse utilizado um processo de extração húmida). O processo de cultivo e colheita corresponde a 21,4% do consumo energético total.

Na avaliação de impactes ambientais foram definidas 5 categorias de impacto: PAG, AC, EU, OF e FP. Estes impactes foram normalizados para diferentes escalas (global, regional e local), através da utilização de um factor de ponderação. A Tabela 4.12 apresenta o equivalente populacional para as categorias de impacto ambiental consideradas.

Tabela 4.12 - Equivalente populacional ponderado para as diferentes categorias de impacto ambiental (adaptado de Yanfen *et al.*, 2012)

Categoria de impacto	Massa equivalente	Referência de normalização	Factor de ponderação	Equivalente populacional ponderado
PAG	5904,42 (kg CO ₂ -eq)	8700 kg CO ₂ -eq/(pessoa.ano)	0,83	0,56
AC	37,467 (kg SO ₂ -eq)	36 kg SO ₂ -eq/(pessoa.ano)	0,73	0,76
EU	41,46 (kg NO ₃ -eq)	61 kg NO ₃ -eq/(pessoa.ano)	0,73	0,5
OF	1,536 (kg C ₂ H ₄ -eq)	0,65 kg C ₂ H ₄ -eq/(pessoa.ano)	0,51	1,21
FP	19,36	18 kg/(pessoa.ano)	0,61	0,66
Total				3,69

O equivalente populacional do impacte ambiental gerado pela produção de biodiesel microalgal foi de 3,69 EPA2010 (equivalente populacional estimado para 2010) e o PAG foi de 0,56 kg CO₂-eq/MJ biodiesel.

Os processos que mais contribuíram para o PAG foram a produção de fertilizantes, a combustão do biodiesel e a digestão anaeróbia (Figura 4.25).

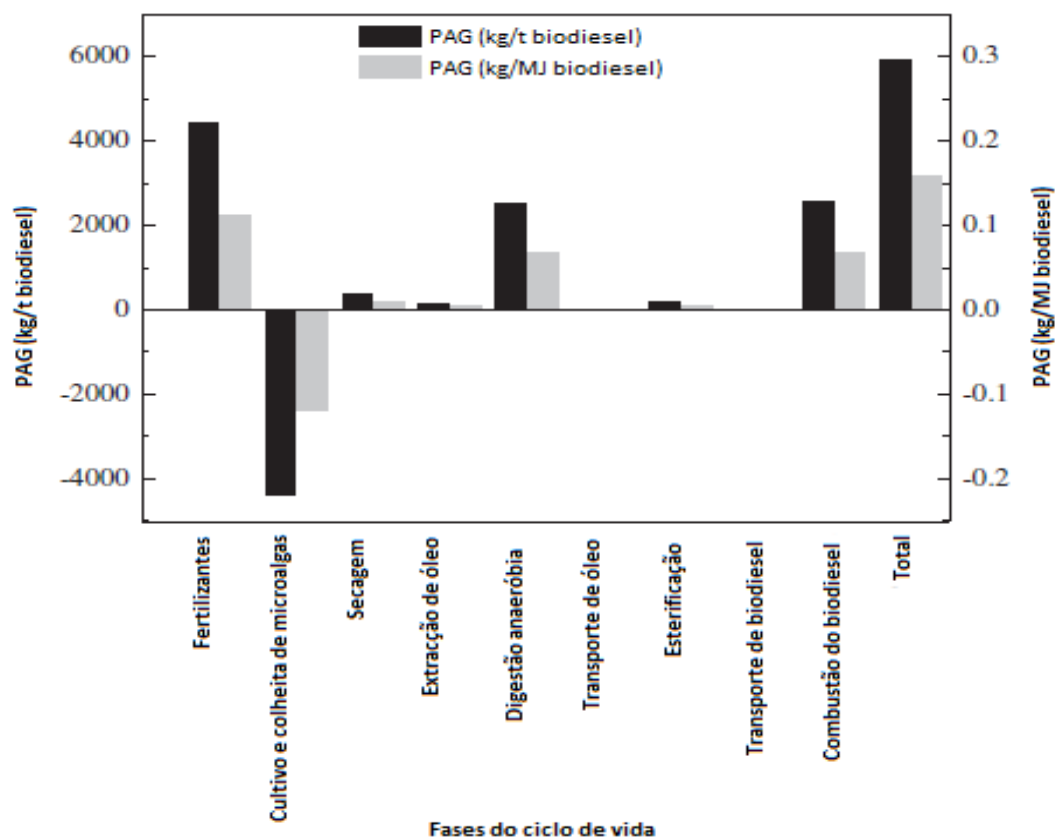


Figura 4.25 - PAG para a produção de 1 t biodiesel/MJ biodiesel (adaptado de Yanfen *et al.*, 2012)

Yanfen *et al.* (2012) referem que uma redução no consumo de fertilizantes provocaria uma redução do PAG. Se a cultura de microalgas for realizada com limitação de azoto poderá reduzir o consumo de fertilizantes, mas também provocará uma redução da produtividade das microalgas e potencialmente um aumento do PAG.

5. CONCLUSÕES

A presente dissertação teve como principal objectivo a avaliação ambiental da produção de biodiesel a partir do cultivo de microalgas, tendo por base uma revisão bibliográfica sistemática. Esta revisão bibliográfica foi suportada por fontes científicas, a partir das quais se recolheu informação relativa aos impactes ambientais derivados da produção de biodiesel microalgal e se identificaram as fases do ciclo de vida que mais significativamente contribuem para esses impactes.

Como fonte energética renovável, as microalgas apresentam um grande potencial para satisfazer a necessidade de substituição dos combustíveis à base de petróleo.

A análise energética e a avaliação de impactes ambientais efectuadas nos estudos considerados nesta dissertação indicam que, no actual nível tecnológico, o biodiesel microalgal ainda sofre de diversos constrangimentos, tais como a necessidade de otimização dos processos de cultivo e de colheita da biomassa microalgal, a seleção das espécies que conseguem manter uma elevada produtividade de biomassa e óleo em condições limitadas de azoto e o desenvolvimento de novos métodos de extração de óleo com menor consumo energético e menores impactes ambientais.

Comparativamente às culturas energéticas convencionais, o elevado rendimento fotossintético das microalgas diminui significativamente o uso do solo e dos pesticidas, mas não a necessidade de fertilizantes.

Dos estudos mais recentes pode-se concluir que estão a ser avaliadas várias estratégias para melhorar o balanço energético e de CO₂ da produção de biodiesel microalgal. Algumas dessas estratégias são apresentadas seguidamente:

- a) *Dimensionamento do biorreator* - A lagoa "raceway" ainda constitui a melhor opção do ponto de vista do baixo consumo energético e baixas emissões de CO₂. Os fotobiorreatores de colunas e "flat-plate" apresentam um elevado potencial para propósitos de comercialização, devido à excelente transferência mássica de CO₂ na água e à melhor eficiência de fixação de CO₂ pelas microalgas.
- b) *Fontes de nutrientes* - A AR pode ser incorporada no cultivo microalgal, constituindo uma alternativa de baixo custo, em vez de se utilizar nutrientes químicos que emitem quantidades substanciais de CO₂ durante a produção.
- c) *Fonte de carbono* - A utilização de CO₂ proveniente dos gases de combustão de centrais elétricas ou de outras unidades industriais representa uma boa opção para o cultivo microalgal. No entanto, é necessário efetuar-se o pré-tratamento dos gases de combustão, através da instalação de uma unidade de dessulfurização para remover o SO₂ antes da bombagem do gás para o sistema de cultivo microalgal e a instalação de um permutador de calor para reduzir a temperatura dos gases de combustão.

- d) *Colheita* - A utilização de coagulantes/floculantes convencionais parece ser a abordagem mais adequada para se efetuar a concentração da biomassa microalgal.
- e) *Secagem* - A secagem solar é actualmente tida como o método ideal para secar a biomassa húmida microalgal, uma vez que não apresenta emissões de CO₂ e não são necessárias entradas de energia. Contudo, esta metodologia de secagem está muito dependente de fatores climáticos.
- f) *Extração de óleo* - Solventes químicos, como o metanol, clorofórmio e hexano, ainda são o método preferido de extração de óleo da biomassa microalgal. Contudo, parece ser necessário o desenvolvimento de metodologias com menores riscos ambientais e com um baixo consumo de energia.
- g) *Produção de biodiesel* - O uso de um catalisador básico homogéneo e metanol para a transesterificação de lípidos microalgais em biodiesel é a tecnologia actualmente utilizada à escala comercial. É necessário um maior desenvolvimento desta tecnologia para minimizar a dependência de metanol durante a transesterificação, uma vez que o metanol geralmente deriva de combustíveis fósseis e apresenta riscos ambientais.

As melhorias a nível tecnológico dos sistemas de produção de biocombustíveis que estão actualmente a ser estudadas irão contribuir para a melhoria do desempenho ambiental e energético do processo de produção de biodiesel a partir de microalgas.

Para que o processo de produção de biodiesel a partir de microalgas seja considerado energeticamente e ambientalmente sustentável terá obrigatoriamente de existir uma redução dos impactes ambientais e do consumo energético associado aos processos de cultivo (cerca de 231 GJ.t⁻¹ biodiesel para fotobiorreatores tubulares), colheita (cerca de 360 kJ.kg⁻¹ de biomassa), secagem (cerca de 0,44 MJ.MJ⁻¹ biodiesel) e extração de óleo (cerca de 3,8 MJ.MJ⁻¹ biodiesel). As soluções poderão passar pelas seguintes opções:

- a) *Utilização de espécies de microalgas com elevada produtividade e elevado teor de óleo* – Esta estratégia pode originar uma redução do PAG na ordem de 8,3 g CO₂-eq para uma taxa de produtividade de 30 g.m⁻².d⁻¹, ou de 18,2 g CO₂-eq para uma taxa de produtividade de 15 g.m⁻².d⁻¹.
- b) *Reciclagem do meio de cultura* – A reciclagem do meio de cultura pode reduzir o uso de água e de nutrientes em 84% e 55%, respectivamente.
- c) *Utilização de gases de combustão com elevadas concentrações de CO₂* – Esta estratégia pode reduzir o volume de gás que requer compressão, diminuindo os requisitos energéticos para a compressão dos gases de combustão e reduzindo consequentemente a NE e o PAG.
- d) *Utilização de AM ou AR como meio de cultivo* – Esta estratégia pode diminuir o consumo de água em 90% e elimina a necessidade de adição de nutrientes, à exceção do fósforo.

- e) *Utilização de processos de desidratação através de meios mecânicos* – Os estudos mais recentes que foram citados na presente dissertação apontam para uma redução de 91% nas emissões totais dos processos de desidratação mecânica modernos comparativamente aos processos convencionais. O aumento da extensão da desidratação mecânica resulta numa redução significativa do PAG e da NE.
- f) *Utilização de secagem solar ou do calor residual proveniente de centrais elétricas para secar a biomassa microalgal* - A eliminação da secagem por combustíveis fósseis acoplada com o calor residual dos gases de combustão pode resultar num aumento de 59% a 120% na REL, reduzindo consequentemente a NE e o PAG.
- g) *Reciclagem do solvente utilizado no processo de extração de óleo* – A diminuição da quantidade de hexano durante o processo de extração de óleo pode permitir reduzir as categorias de impacto de EC e principalmente de DCO.
- h) *Utilização de sistemas integrados de produção de biodiesel com reciclagem de nutrientes e energia (através de digestão anaeróbia e fermentação)* – As entradas de energia fóssil podem ser reduzidas através da integração de digestão anaeróbia ou outros processos fermentativos, ocorrendo uma redução significativa do PAG (redução de 71% comparativamente ao PAG obtido para o diesel de petróleo), da NE (redução de 3 a 14 GJ/t biodiesel) e da NA (redução de 142 m³.t⁻¹ biodiesel produzido para 70 m³.t⁻¹ biodiesel).
- i) *Utilização dos co-produtos da produção de biodiesel microalgal como fonte de energia renovável* – O metano gerado através da digestão anaeróbia da biomassa microalgal residual pode compensar ambas as necessidades de energia elétrica e calorífica (12,0 GJ/t biodiesel e 3,9 GJ/t biodiesel, respetivamente) tornando o processo auto-suficiente, produzindo ainda um excesso de energia elétrica de 3,8 GJ/t biodiesel, portanto reduzindo o PAG e a NE.

O actual estado de conhecimento relativamente aos potenciais impactes ambientais da produção de microalgas e biocombustíveis a partir de microalgas continua a ser incompleto. No entanto, este conhecimento está a evoluir rapidamente, graças à pesquisa e ao desenvolvimento destes processos a uma escala industrial. É muito provável que a curto prazo, a produção de biocombustíveis a partir de microalgas pode ser ambientalmente benéfica, comparativamente aos combustíveis de petróleo.

6. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO

A procura de novas espécies de microalgas com elevado teor de óleo deve ser alvo de pesquisa aprofundada, dado que devido ao elevado teor de óleo, seriam necessários menos requisitos energéticos na fase de extração de óleo e ocorreria uma diminuição do PAG associado ao processo de produção de biodiesel microalgal.

Futuras pesquisas devem investigar métodos de otimização das condições de crescimento da biomassa microalgal para a produção de biodiesel. Caso o crescimento de biomassa microalgal em fotobiorreatores seja para manter no futuro próximo, a utilização de materiais ecológicos na construção dos fotobiorreatores deveria ser avaliada.

A utilização de co-produtos da produção de biodiesel microalgal, neste caso o glicerol, como fonte de carbono no crescimento heterotrófico de microalgas também deveria ser alvo de pesquisa futura.

A investigação de novos processos de secagem de biomassa tem obrigatoriamente de constar nas pesquisas futuras, dado que esta fase é fundamental na definição da viabilidade energética e económica do processo de produção de biodiesel microalgal.

Deve também ser efetuado um estudo aprofundado sobre novos processos de extração de óleo em que não seja necessária a fase de secagem da biomassa. A extração seca apenas é energeticamente viável com um método alternativo de secagem de biomassa. A secagem solar e a extração húmida parecem promissoras, mas a sua viabilidade prática é questionável.

Seria interessante efetuar pesquisa sobre a degradação enzimática da biomassa microalgal em solução aquosa, dado que possibilitaria uma redução das necessidades energéticas e consequentemente das emissões de GEE.

Outra possível melhoria de processo envolve a utilização de etanol em vez metanol no processo de transesterificação. O uso de etanol permite controlar o problema de contaminação microbiana durante o armazenamento do biodiesel e torna o processo de produção de biodiesel inteiramente dependente de um recurso renovável.

Por último, a modificação genética de microalgas e a utilização de solventes ecológicos (por exemplo, líquido iónico) como alternativa aos solventes químicos são assuntos que devem ser investigados no futuro próximo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARO, H., MACEDO, A., MALCATA, F. (2012) Microalgae: An alternative as sustainable source of biofuels. *Energy*, 44, 158-166.
- ASLAN, S., KAPDAN, I. (2006) Batch kinetics of nitrogen and phosphorus removal from synthetic wastewater by algae. *Ecol Eng*, 28, 64–70.
- BANERJEE, A., SHARMA, R.Y.C., BANERJEE, U.C. (2002) *Botryococcus braunii*: a renewable source of hydrocarbons and other chemicals. *Crit Rev Biotechnol*, 22, 245–279.
- BATAN, L., QUINN, J., WILLSON, B., BRADLEY, T. (2010) Net Energy and Greenhouse Gas Emission Evaluation of Biodiesel Derived from Microalgae. *Environm Sci Technol*, 44, 7975-7980
- BENEMANN, J.R. (1993) Utilization of carbon dioxide from fossil fuel - burning power plants with biological system. *Energy Convers Manage*, 34, 999-1004.
- BORKOWSKI, M.G., ZAIMES, G.G., KHANNA, V. (2012) Integrating LCA and Thermodynamic Analysis for Sustainability Assessment of Algal Biofuels: Comparison of Renewable Diesel vs. Biodiesel. In *2012 IEEE International Symposium on Sustainable Systems and Technology (ISSST)*, 1-6.
- BRENNAN, L., OWENDE, P. (2010) Biofuels from microalgae-A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renew Sust Energ Rev*, 14, 557–577.
- BRUNET, R., CARRASCO, D., MUÑOZ, E., GUILLÉN-GOSÁLBEZ, G., KATAKIS, I., JIMÉNEZ, L. (2012) Economic and environmental evaluation of microalgae biodiesel production using process simulation tools. In *2012 Proceedings of the 22nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, 17 – 20.
- CAMPBELL, P.K., BEER, T., BATTEN, D. (2010) Life cycle assessment of biodiesel production from microalgae in ponds. *Bioresource Technol*, 102, 50–56.
- CARERE, C.R, SPARLING, R, CICEK, N., LEVIN, D.B. (2008) Third generation biofuels via direct cellulose fermentation. *Int J Mol Sci*, 9, 1342–1360.
- CARVALHO, A.P., MEIRELES, L.A., MALCATA, F.X. (2006) Microalgal reactors: a review of enclosed system designs and performances. *Biotechnol Progr*, 22, 1490–1506.
- CHINNASAMY, S., BHATNAGAR, A., HUNT, R.W. Das, K.C. (2010) Microalgae cultivation in a wastewater dominated by carpet mill effluents for biofuel applications. *Bioresour. Technol*, 101, 3097–3105.
- CHISTI, Y. (2007) Biodiesel from microalgae. *Biotechnol Adv*, 25, 294–306.
- CHISTI, Y. (2008) Biodiesel from microalgae beats bioethanol. *Trends Biotechnol*, 26, 126-131.
- CHOWDHURY, R., VIAMAJALA, S., GERLACH, R. (2012) Reduction of environmental and energy footprint of microalgal biodiesel production through material and energy integration. *Bioresource Technol*, 108, 102-111.
- CLARENS, A.F., RESURRECCION, E.P., WHITE, M.A., COLOSI, L.M. (2010) Environmental life cycle comparison of algae to other bioenergy feedstocks. *Envir Sci Tech Lib*, 44, 1813–1819.
- CLARENS, A.F., RESURRECCION, E.P., WHITE, M.A., COLOSI, L.M., NASSAU, H. (2011) Environmental Impacts of Algae-Derived Biodiesel and Bioelectricity for Transportation. *Environ Sci Technol*, 45, 7554–7560.
- DEMIRBAS, F. (2011) Biofuels from algae for sustainable development. *Appl Energy*, 88, 3473-3480.

- DUFOUR, J., MORENO, J., RODRÍGUEZ, R. (2011) Life cycle assessment of biodiesel production from microalgae oil: effect of algae species and cultivation system. *Towards Life Cycle Sustainability Management*, 437-442
- EHIMEN, E.A. (2010) Energy Balance of Microalgal-derived Biodiesel. *Energy Source*, 32, 1111-1120.
- EISENTRAUT, A. (2010) Sustainable Production of Second-Generation Biofuels: Potential and Perspectives in Major Economies and Developing Countries. *In 2010 International Energy Agency Energy Papers (IEA)*, 1-221.
- ESCOBAR, J.C., LORA, E.S., VENTURINI, O.J., YANEZ, E.E., CASTILLO, E.F., ALMAZAN, O. (2009) Biofuels: environment, technology and food security. *Renew Sustain Energy*, 13, 1275–1287.
- ERIKSEN, N. (2008) The technology of microalgal culturing. *Biotechnol Lett*, 30, 1525–36.
- EUROPEAN BIODIESEL BOARD (EBB) (2013) *About Biodiesel*. Acedido em Junho de 2013 através da URL: <http://www.ebb-eu.org/biodiesel.php>
- FERREIRA, J. (2004) *Análise de ciclo de vida de produtos*. Instituto Politécnico de Viseu, 9-16.
- FERREIRA, S., AFONSO, N., MOREIRA, N., MONTEIRO, E. (2009) Bioenergy overview for Portugal. *Biomass Bioenergy*, 33, 1567 – 1576.
- FRANK, E.D., HAN, J., PALOU-RIVERA, I., ELGOWAINY, A., WANG, M.Q. (2012) Methane and nitrous oxide emissions affect the life-cycle analysis of algal biofuels. *Environ Res Lett*, 7, 1-10.
- HAREL, M., CLAYTON, D. (2004) Feed formulation for terrestrial and aquatic animals. US Patent 20070082008 (WO/2004/080196).
- HARUN, R., SINGH, M., FORDE, G.M., DANQUAH, M.K. (2010) Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products. *Renew Sust Energy Rev*, 14, 1037–1047.
- HOU, J., ZHANG, P., YUAN, X., ZHENG, Y. (2011) Life cycle assessment of biodiesel from soybean, jatropha and microalgae in China conditions. *Renew Sust Energy Rev*, 15, 5081-5091.
- IEA (2007) *World Energy Outlook*. International Energy Agency, Paris.
- ITOIZ, E., FUENTES-GRÜNEWALD, C., GASOL, C.M., GARCÉS, E., ALACID, E., ROSSI, S., RIERADEVALL, J. (2012) Energy balance and environmental impact analysis of marine microalgal biomass production for biodiesel generation in a photobioreactor pilot plant. *Biomass Bioenergy*, 39, 324-335.
- GHASEMI, Y., AMINI, S., NASERI, A., NAJAFABADY, N., MOBASHER, M., DABBAGH, F., (2012) Microalgae Biofuel Potentials (Review). *Appl Biochem Micro+*, 48, 126–144.
- GOEDKOOOP, M., OELE, M., SCHRYBER, A., VIEIRA, M., HEGGER, S. (2010) SimaPro database manual. *Methods library*. PRé Consultants
- GUINÉE, J., HEIJUNGS, R., VOET, E. (2009) A greenhouse gas indicator for bioenergy: some theoretical issues with practical implications. *Int J Life Cycle Ass*, 14, 328-339.
- GUSCHINA, I.A., HARWOOD, J.L. (2006) Lipids and lipid metabolism in eukaryotic algae. *Prog Lipid Res*, 45, 160–186.
- HANDLER, R.M., CANTER, C.E., KALNES, T.N., LUPTON, F.S., KHOLIQOV, O., SHONNARD, D.R., BLOWERS, P. (2012) Evaluation of environmental impacts from microalgae cultivation in open-air raceway ponds: Analysis of the prior literature and investigation of wide variance in predicted impacts. *Alg Res*, 1, 83–92.

ISO 14040, (1997). *Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework*. ISO, Genève: Switzerland.

ISO 14041, (1998). *Environmental management - Life cycle assessment - Goal and scope definition - Inventory analysis*. ISO, Genève: Switzerland.

ISO 14042, (2000). *Environmental management - Life cycle assessment - Life cycle impact assessment*. ISO, Genève: Switzerland.

ISO 14043, (2000). *Environmental management - Life cycle assessment - Life cycle interpretation*. ISO, Genève: Switzerland.

JORQUERA, O, KIPERSTOK, A., SALES, E.A., EMBIRUÇU, M., GHIRARDI, M.L. (2010) Comparative energy life-cycle analyses of microalgal biomass production in open ponds and photobioreactors. *Bioresource Technol*, 101,1406-1413.

KHOO, H.H., Sharratt, P.N., DAS, P., BALASUBRAMANIAN, R.K., NARACHARISSETTI, P.K., SHAIK, S. (2011) Life cycle energy and CO₂ analysis of microalgae-to-biodiesel: Preliminary results and comparisons. *Bioresource Technol*, 102, 5800-5807.

KRICHNAVARUK, S., LOATAWEESUP, W., POWTONGSOOK, S., PAVASANT, P. (2005) Optimal growth conditions and the cultivation of *Chaetoceros calcitrans* in airlift photobioreactor. *Chem Eng J*, 105, 91–98.

LAM, M.K., LEE, K.T., MOHAMED, A.R. (2012) Current status and challenges on microalgae-based carbon capture. *Int J Greenh Gas Con*, 10, 456–469.

LAM, M.K., LEE, K.T., MOHAMED, A.R. (2009) Life cycle assessment for the production of biodiesel: a case study in Malaysia for palm oil versus jatropha oil. *Biofuels Bioprod Biorefin*, 3, 601–612.

LARDON, L., HÉLIAS A., SIALVE, B., STEYERS, J.P., BERNARD, O. (2009) Life-Cycle Assessment of Biodiesel Production from Microalgae. *Environ Sci Technol*, 43, 6475-6481.

LEHR, F., POSTEN, C., (2009) Closed photo-bioreactors as tools for biofuel production. *Curr Opin Biotech*, 20, 280–285.

LI, Y., HORSMAN, M., WU, N., LAN, C.Q., DUBOIS-CALERO, N., (2008) Biocatalysts and bioreactor design, biofuels from microalgae. *Biotechnol Progr*, 24, 815–820.

MALÇA, J., FREIRE, F. (2011) Life-cycle studies of biodiesel in Europe: A review addressing the variability of results and modeling issues. *Renew Sust Energy Rev*, 15, 338-351.

MATA, T.M., MARTINS, A.A., CAETANO, N.S., (2010) Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. *Renew Sust Energy Rev*, 14, 217–232.

MENETREZ, M.Y. (2012). An Overview of Algae Biofuel Production and Potential Environmental Impact. *Environ Sci Technol*, 46, 7073–7085.

MUNGO, F. (2005) A study into the prospects for marine biotechnology development in the United Kingdom. *FMP Mar Biotechnol Group Report*, 2, 17-23.

MUNOZ, R., GUIEYESSE, B. (2006) Algal-bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: a review. *Water Res*, 40, 2799-2815.

NIGAM, P.S., SINGH, A. (2010) Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress Energy Combust Sci*, 37, 52-68.

OLIVEIRA, Ana (2007). Biodiesel: Um combustível Alternativo para o Sector dos Transportes. *Águas & Resíduos*, APESB, Janeiro a Abril 2007, série III, n.º 3, ISSN: 0873-1713.

- O'CONNELL, D., SAVELSKI, M., SLATER, C.S. (2012) Life cycle assessment of dewatering routes for algae derived biodiesel processes. *Clean Techn Environ Policy*, 1-11.
- PARDO, Y., PERALTA, Y., GONZALEZ, A., KAFAROV, V. (2008) Exergy and environmental analysis of oil extraction methods for sustainable microalgal biodiesel production. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- PARDO, Y., SÁNCHEZ, E., KAFAROV, V. (2010) Life cycle assessment of third generation biofuels production. *Chem Eng Trans*, 21, 1177-1182.
- PETROU, E.C., PAPPIS, C.P. (2009) Biofuels: a survey on pros and cons. *Energy Fuels*, 23, 1055–1066.
- PIRES, J.C.M., ALVIM-FERRAZ, M.C.M., MARTINS, F.G., SIMÕES, M. (2012) Carbon dioxide capture from flue gases using microalgae: Engineering aspects and biorefinery concept. *Renew Sust Energy Rev*, 16, 3043– 3053.
- RATHMANN, R., SZKLO, A., SCHAEFFER, R., (2010) Land use competition for production of food and liquid biofuels: an analysis of the arguments in the current debate. *Renew Energy*, 35, 14–22.
- RESURRECCION, E.P., COLOSI, L.M., WHITE, M.A, CLARENS, A.F.(2012) Comparison of algae cultivation methods for bioenergy production using a combined life cycle assessment and life cycle costing approach. *Bioresource Technol*, 126, 298–306.
- SANDER, K., MURTHY, G.S., (2010) Life cycle analysis of algae biodiesel. *Int J Life Cycle Ass*, 15, 704-714.
- SCHENK, P., THOMAS-HALL, S., STEPHENS, E., MARX, U., MUSSGUNG, J., POSTEN8, C., KRUSE, O., HANKAMER, B. (2008) Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production. *Bioenerg Res*, 1, 20–43.
- SHI, J., PODOLA, B., MELKONIAN, M., (2007) Removal of nitrogen and phosphorus from wastewater using microalgae immobilized on twin layers: an experimental study. *J Appl Phycol*, 19, 417–423.
- SHIRVANI, T. (2012) The environmental feasibility of algae biodiesel production. *App Petro Res*, 2, 93–95.
- SHIRVANI, T., YAN, X., INDERWILDI, O.R., EDWARDS, P.P, King, D.A. (2011) Life cycle energy and greenhouse gas analysis for algae-derived biodiesel. *Energy Environ Sci*, 4, 3773-3778.
- SIMS, R.E.H., MABEE, W., SADDLER, J.N., TAYLOR, M., (2010) An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresource Technol*, 101, 1570–1580.
- SLADE, R., BAUEN, A. (2012) Micro-algae cultivation for biofuels: Cost, energy balance, environmental impacts and future prospects. *Biomass Bioenerg*, 1-10.
- SONG, D., FU, J., SHI, D. (2008) Exploitation of oil-bearing microalgae for biodiesel. *Chin J Biotechnol*, 24, 341–348.
- SORATANA, K., LANDIS, A.E. (2011) Evaluating industrial symbiosis and algae cultivation from a life cycle perspective. *Bioresource Technol*, 102, 6892-6901.
- SORATANA, K., HARPER, W.F., LANDIS, A.E. (2012) Microalgal biodiesel and the Renewable Fuel Standard's greenhouse gas requirement. *Energy Policy*, 46, 498–510.
- STEPHENSON, A.L., KAZAMIA, E., DENNIS, J.S., HOWE, C.J., SCOTT, S.A. (2010) Life-cycle assessment of potential algal biodiesel production in the United Kingdom: a comparison of raceways and air-lift tubular bioreactors. *Energy Fuel*, 24, 4062–4077.

SUDHAKAR, K., PREMALATHA, M., SUDHARSHAN, K. (2012) Energy Balance and Exergy analysis of large scale algal biomass production. *In 2012 The 2nd Korea - Indonesia Workshop & International Symposium on Bioenergy from Biomass*, 66-69.

VASUDEVAN, V., STRATTON, R.W., PEARLSON, M.N., JERSEY, G.R., BEYENE, A.G., WEISSMAN, J.C., RUBINO, M., HILEMAN, J.I. (2012). Environmental Performance of Algal Biofuel Technology Options, *Environ Sci Technol*, 46, 2451–2459.

WIBUL, P., MALAKUL, P., PAVASANT, P., KANGVANSACHOOL, K., PAPONG, S. (2012) Life cycle assessment of biodiesel production from microalgae in Thailand: energy efficiency and global warming impact reduction. *Chem Eng Trans*, 29, 1183-1188.

YANG, J., XU, M., ZHANG, X., HU, Q., SOMMERFELD, M., CHEN, Y. (2011) Life-cycle analysis on biodiesel production from microalgae: Water footprint and nutrients balance. *Bioresource Technol*, 102, 159–165.

YUAN, J.S., TILLER, K.H., AL-AHMAD, H., STEWART, N.R., STEWART JR., C.N., (2008) Plants to power: bioenergy to fuel the future. *Trends Plant Sci*, 13, 421–429.

YANFEN, L., ZEHAO, H., XIAOQUAN, M. (2012) Energy analysis and environmental impacts of microalgal biodiesel in China. *Energy Policy*, 45, 142–151.

ZIMMERMAN, J.B., BRENTNER, L.B., ECKELMAN, M.J. (2011) Combinatorial Life Cycle Assessment to Inform Process Design of Industrial Production of Algal Biodiesel. *Environ Sci Technol*, 45, 7060–7067.